



Universidad
Carlos III de Madrid

TRABAJO DE FIN DE GRADO
GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

Desarrollo de materiales compuestos de titanio obtenidos mediante conformado de suspensiones

Autor:

María Cánovas Espinosa

Director:

Dra. Elena Gordo Odériz

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA
QUÍMICA

Leganés, Marzo 2017

Agradecimientos

Me gustaría agradecer principalmente a la Dra. Elena Gordo por toda su ayuda, disponibilidad y su dedicación en mi trabajo fin de carrera, pero sobre todo por lo que he aprendido con ella y el interés que me ha creado en este campo de investigación.

También me gustaría agradecer al departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid por el uso que he hecho de todos los equipos que he necesitado a lo largo del trabajo.

A todo el grupo de este departamento por dedicarme el tiempo para enseñarme su utilización y resolver cualquier duda que me surgiese, en especial a Julia, Miguel y Eric.

Gracias a la Dra. Begoña Ferrari y a la Dra. Esther molero por la amabilidad y predisposición a ayudarme, no solo en la primera etapa de mi trabajo, si no a largo de todo el tiempo que me ha llevado terminarlo. Y al Instituto de Cerámica y Vidrio por permitirme el uso de los equipos que he necesitado.

A mis amigos de la residencia, los de Brasil y los de Murcia por el compañerismo y empatía a lo largo del trabajo fin de grado y la carrera en general, en especial a Alicia, Elena, Clara, Blas y Ángel.

A mis padres, a mi hermana Bárbara, a mis primas Carmen y Alejandra, a mi tía Inma y a toda mi familia por el apoyo y disponibilidad ante cualquier situación.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Titanio en la industria	1
1.2. Propiedades del titanio	2
1.2.1. Estructura cristalina del titanio	3
1.3. Aleación del titanio.....	4
1.3.1. Aleantes del titanio.....	4
1.3.2. Clasificación de las aleaciones del titanio.....	6
1.4. Materiales compuestos.....	7
1.5. Pulvimetalurgia	8
1.5.1. Pulvimetalurgia aplicada al titanio.....	10
1.6. Conformado coloidal	11
1.6.1. Técnicas de conformado a partir de suspensiones.....	13
2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	15
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	16
3.1. Esquema general del procedimiento experimental	16
3.2. Materiales de partida.....	17
3.3. Obtención de suspensiones.....	18
3.4. Conformado de suspensiones.....	21
3.4.1. Conformado por slip casting.....	21
3.4.2. Conformado por slip casting infiltrando espumas de fibras de Al_2O_3	22
3.4.3. Conformado por tape casting con fibras de Al_2O_3	23
3.5. Sinterización.....	24
3.6. Caracterización.....	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.1. Esquema general de las pruebas realizadas.....	30
4.2. Densidad relativa de la pieza en verde	31
4.3. Picnometría.....	32
4.4. Contenido en oxígeno.....	32
4.5. Análisis microestructural.....	33
4.6. Microdureza.....	39
5. CONCLUSIONES.....	41
6. REFERENCIAS.....	42

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Titanio en la industria

El titanio es un elemento ligero de alta resistencia a la corrosión. Presenta altas propiedades mecánicas y es compatible con el tejido humano. A pesar de estas buenas características, el uso de aceros y aleaciones de aluminio es superior, esto se debe al alto coste del titanio. Las industrias aeroespacial, militar, médica y deportiva son las que más uso le dan ya que la necesidad de materiales con propiedades excepcionales, el alto rendimiento de los sistemas y el alto valor añadido de los productos, justifican el coste del material. [1] [2] [3]. El uso que le dan algunas industrias es el siguiente: [3] [4]

- **Industria militar:** Su dureza y resistencia a la tracción y altas temperaturas, es ideal para producir material de blindaje, construir portaaviones, carrocería de vehículos ligeros, submarinos nucleares y misiles.
- **Industria aeroespacial y aeronáutica:** La aleación 6Al-4V es la más empleada en esta industria. El titanio es usado en partes de motor como rotores y álabes y en componentes de sistemas hidráulicos.
- **Industria médica:** El titanio es biocompatible (no es tóxico ni es rechazado por el cuerpo). Esta característica lo hace perfecto para diferentes usos médicos como los implantes, que aguantan hasta 20 años, o las herramientas quirúrgicas. También es usado para sillas de ruedas, muletas y otros productos donde se requiere resistencia y ligereza.
- **Industria energética:** en esta industria se utiliza para construir intercambiadores de calor, centrales eléctricas y nucleares. Su resistencia permite el diseño de tubos de menor espesor capaces de soportar las vibraciones y facilitando el intercambio de calor.
- **Industria de procesos químicos:** Las aleaciones de hierro y titanio tienen alta resistencia a la corrosión y se utilizan para la fabricación de bombas, depósitos, reactores químicos o columnas de fraccionamiento.
- **Industria automovilística:** Las empresas de este sector están incorporando el titanio en la fabricación de automóviles de competición, con el fin de aligerar el peso. También se utiliza este metal para la fabricación de muelles mejorando el módulo de Young y obteniendo una mejor suspensión.
- **Construcción naval:** Encontramos el titanio muy útil en todo elemento en contacto con el agua salada gracias a su resistencia a la corrosión. La industria naval lo usa, entre otros, para: las hélices, ejes de timón, cascos de cámaras de presión submarina, componentes de botes salvavidas o en plataformas petrolíferas, etc.

1.2. Propiedades del titanio

El titanio es un metal de transición con las siguientes características a destacar: [5] [6] [1]

- **Baja densidad.** El titanio es un metal ligero con una densidad de **4,5g/cm³**. Aunque tiene un peso superior al de otros metales ligeros como el aluminio o el magnesio, su relación peso/resistencia es muy superior lo que lo hace preferible para la industria.
- **Alta resistencia específica.** La más elevada entre todas las familias de metales. El límite elástico específico de las aleaciones de titanio es superior al de aleaciones de otros metales hasta temperaturas próximas a los 530 °C.
- **Buen comportamiento frente a la oxidación.** El Titanio y sus aleaciones desarrollan óxidos superficiales que se regeneran en presencia de agua o aire y que son sumamente estables, de alta integridad, tenacidad y adherencia. Por ello el titanio resiste a la acción de ácidos agresivos y a la corrosión en ambientes levemente reductores, neutros y altamente oxidantes hasta temperaturas elevadas. Esta propiedad es muy útil para la industria química y petroquímica, también en la construcción de partes expuestas al agua salina, tales como piezas de barcos y plantas industriales costeras.
- **Alta resistencia a la corrosión.** Gracias a esta característica el titanio es muy adecuado para el sector aeroespacial, médico y la industria química. La capa de óxido antes mencionada, por debajo de 535 °C, proporciona una excelente resistencia frente a la corrosión.
- **Biocompatible.** Debido a que el titanio es un metal inerte, su cubierta de óxido en contacto con tejidos humanos resulta insoluble, es decir, no reacciona con otras moléculas orgánicas. Como consecuencia, los tejidos del organismo toleran su presencia sin que aún se hayan observado efectos alérgicos por parte del sistema inmunitario. Esta propiedad hace que sea el metal preferido para la fabricación de todo tipo de implantes.

Además de las propiedades mencionadas, que son las más significativas el titanio presenta las siguientes propiedades físicas y mecánicas mostradas en la [Tabla 1] que varían dependiendo del grado de pureza del titanio.

Tabla 1 - Propiedades del titanio elemental. [7]

Número atómico	22
Peso atómico	47,9
Peso específico	4507 Kg/m ³
Volumen atómico	10,6 cm ³ /mol
Radio covalente	1,32 Å = 0,132 nm
Densidad	4,51 g/cm ³
Punto de fusión	1668 ± 10 °C
Punto de ebullición	3260 °C

Conductividad térmica	11,44 W/mK
Dureza	100 HV
Resistencia a tracción	240 MPa
Módulo de elasticidad	115 GPa - 120 GPa
Coefficiente de Poisson	0,33 - 0,361
Coefficiente de expansión térmica	$8,41 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

Los valores de la tabla denotan que el titanio tiene una alta temperatura de fusión, bajo calor específico, poca conductividad térmica y eléctrica, bajo coeficiente de dilatación térmica y bajo módulo elasticidad.

Por último, el titanio es 100 % reciclable ya que no se degrada, es un material paramagnético, refractario y tenaz. [8]

1.2.1. Estructura cristalina del titanio

El titanio es un material alotrópico, es decir, al ser sometido a temperaturas superiores a 882.5 °C, presenta una estructura Cristalina Cúbica Centrada en el Cuerpo (BCC) o β , y a temperaturas inferiores, alcanza una estructura Hexagonal Compacta (HCP) o α . [Figura 1] [9]

Esta condición alotrópica hace que las propiedades que presenta el material cambien dependiendo de las condiciones a las que se encuentra. Por ejemplo, la estructura tipo α ofrece mayor elasticidad que la β , producto de la alta temperatura a la que se somete, pero como en todos los metales, la resistencia mecánica del material disminuye a medida que la temperatura aumenta. [9]

También se consigue la posibilidad de obtener aleaciones formadas por una microestructura solo de α , solo de β o mixta de $\alpha+\beta$ y por tanto aleaciones con distintas propiedades.

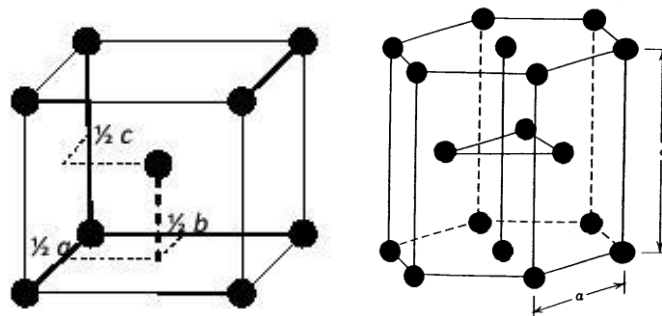


Figura 1 -Estructura cristalina del titanio β (BCC), izq. y α (HCP), dcha.

1.3. Aleación del titanio

Para mejorar las cualidades del titanio antes mencionadas, sus propiedades mecánicas y ampliar su rango de usos, se practican en el titanio tratamientos térmicos, termoquímicos y se alea con otros elementos. [10]

Se consiguen una amplia variedad de aleaciones con propiedades específicas que se ajustan al posterior uso que le vayamos a dar a la pieza.

Aplicaciones: [10]

- Motores aéreos
- Estructuras aeroespaciales
- Alabes de turbina de vapor, cigüeñales, etc.
- Condensadores, cuerpos de bombas, tuberías, válvulas, etc.
- Implantes de cadera, elementos de fijación, implantes y fundas dentales.

1.3.1. Aleantes del titanio

Las aleaciones metálicas son combinaciones de: dos metales o bien de un metal y un no metal. Dado que los componentes soluto y disolvente están en estado sólido al final de la combinación el conjunto se denomina *solución sólida*. Se hace necesaria la convivencia de dos átomos distintos en una determinada red (disolvente) en la que estará presente un tipo distinto de átomo (soluto), con lo cual se genera un tipo de *defecto cristalino*, que se clasifican en tres grupos: [11]

- Defecto sustitucional: Sucede cuando un átomo distinto se coloca ocupando una posición propia dentro de la red.
- Defecto intersticial: Se produce cuando los átomos distintos se colocan en los espacios que hay entre las posiciones de la red.
- Un tercer tipo de defecto ocurre cuando se forma una estructura cristalina diferente al combinarse el átomo distinto con la red.

Gracias a su naturaleza alotrópica, el titanio puede formar soluciones solidas sustitucionales con elementos de hasta $\pm 20\%$ de su diámetro según la teoría de Hume-Rothery. Para conocer los elementos que pueden formar soluciones sólidas intersticiales, se ha considerado la regla de Hägg, que establece una relación de diámetros menor al 0,59. [12]

Teniendo en cuenta ambas restricciones se llega a la conclusión que el titanio puede producir soluciones solidas con todos los metales de transición y con algunos elementos que no son de transición si se dan las condiciones adecuadas.

Los aleantes del titanio se clasifican en función de cómo estabilizan la fase α o la fase β [Figura 2]. Podemos observar en los diagramas de fases, [Figura 3], que dependiendo de cómo estos aleantes favorezcan la formación de una estructura u otra, la temperatura de transición α - β con respecto al Ti puro, aumenta o disminuye. Esto a su vez está relacionada con la estructura electrónica: [2] [13]

H	— Elementos estabilizadores de la fase α																He
Li	Be	— Elementos estabilizadores de la fase β										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	— Elementos neutros										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

Figura 2 - Elementos estabilizadores de las fases α , β y α - β [1]

- **Estabilizadores de la fase α o alfégenos:** Elementos con un ratio electrones/átomo inferior a 4. Estos aleantes aumentan la temperatura de transición α - β . El aluminio es el principal α -estabilizador tiene una gran solubilidad en el titanio y provoca el aumento de la resistencia de la fase α . El resultado de esto es un ligero aumento de la resistencia a temperatura ambiente, pero que se mantiene a temperatura elevada como el aluminio. [14]
- **Elementos neutros:** Elementos con ratio electrones/átomo igual a 4. Estos elementos tienen efecto muy leve en la temperatura de transformación pero tienen otros efectos en el metal. Por ejemplo, el circonio incrementa la resistencia a temperaturas bajas y moderadas. Su uso en proporciones del 5 o 6 % puede reducir la ductilidad y la resistencia a fluencia. [14]
- **Estabilizadores de la fase β o betágenos.** Elementos con ratio electrones/átomo superior a 4, disminuyen la temperatura de transición α - β . Se subdividen en isomorfos o eutectoides en función del diagrama de fases que generan. [14] [Figura 3]

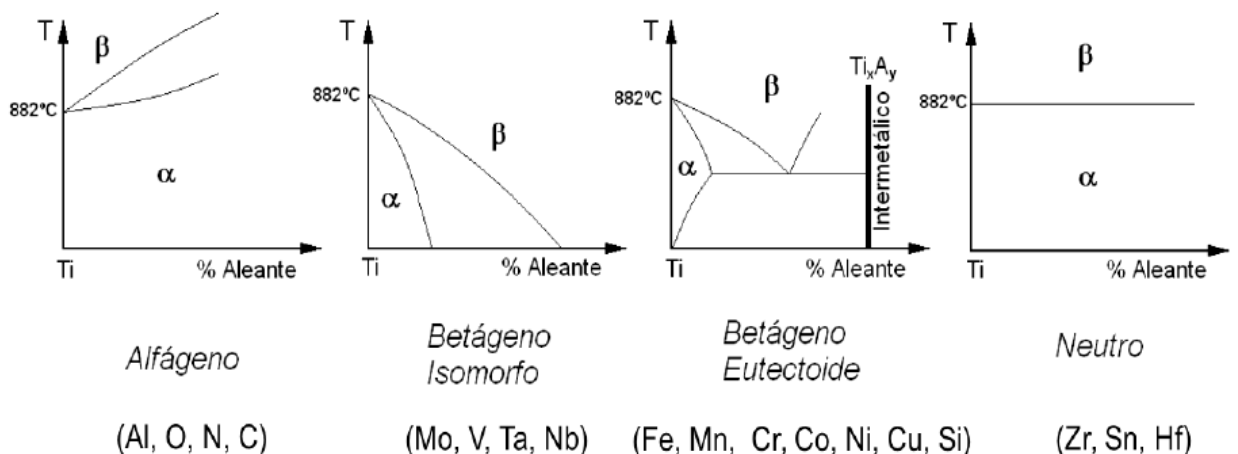


Figura 3 - Esquema de los diagramas de fase del titanio en función del elemento de aleación [1]

1.3.2. Clasificación de las aleaciones del titanio

Las normativas como la *Norma ASTM* o la *Norma UNE 38-700-81* organizan de distintas maneras las aleaciones del titanio según como se utilicen en la industria. La aleación más común en la industria es la Ti-6Al-4V. [15]

A grandes rasgos podemos dividir los distintos tipos de titanio en cinco grupos: [16]

- **Titanio Comercialmente puro.** Más del 99% de titanio. Este metal es relativamente débil, pierde su resistencia a temperaturas elevadas, pero tiene una gran resistencia a la corrosión.
- **Titanio puro con resistencia a corrosión aumentada.** Tiene pequeños valores de paladio y rutilio.
- **Aleaciones Alpha.** Mejores propiedades mecánicas como la resistencia a tracción que a temperatura ambiente se encuentra entre 540 y 930 MPa. Una resistencia mecánica aceptable a altas temperaturas y buena estabilidad térmica hasta temperaturas de alrededor los 550 °C así como buena resistencia a la corrosión y a la oxidación.
- **Aleaciones Alpha-Beta.** Estas aleaciones varían ampliamente en su composición y, por lo tanto, en sus características generales. Como categoría, las aleaciones alfa-beta tienen una mayor resistencia mecánica y responden a tratamientos térmicos. Permiten obtener soldaduras por fusión con eficiencias de hasta el 100%. Esta categoría acumula más del 50% de todos los usos del titanio.
- **Aleaciones Beta.** Estas aleaciones alcanzan la mejora al realizar un tratamiento de envejecimiento que provoca la precipitación de finas partículas de α dentro de los granos β . Se caracterizan por alta resistencia mecánica, una elevada ductilidad en el trabajo en frío, lo que las hace susceptibles de ser conformadas en frío en estado de recocido. Además se pueden tratar térmicamente tras el conformado para elevar su resistencia.

Otras propiedades que varían según el tipo de aleación son las de la [Figura 4].

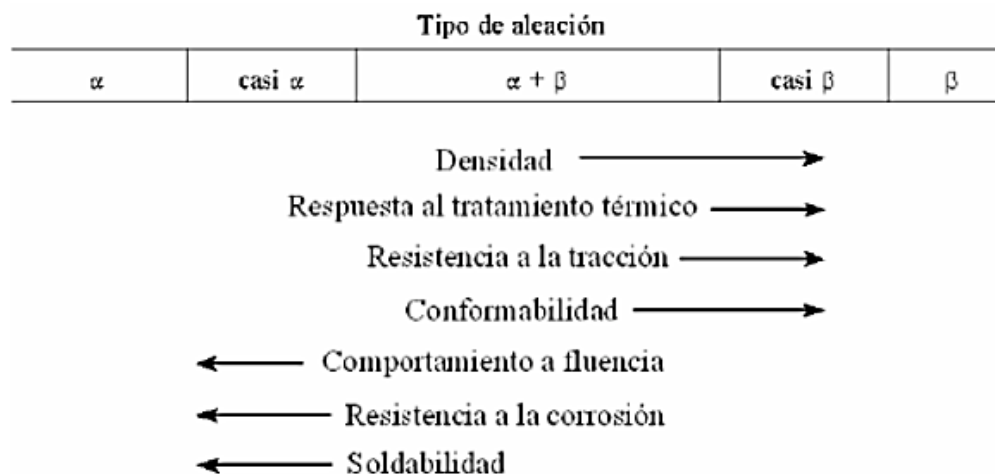


Figura 4 - Diagrama cualitativo de las propiedades de titanio en función de sus estructuras cristalinas. [14]

1.4. Materiales compuestos

Un material compuesto es un sistema integrado por una mezcla o combinación de dos o más micro (0.1 μm y 100 μm) o macroconstituyentes (>1mm) que difieren en forma y composición química y que son esencialmente insolubles entre sí.

La mayor parte de los materiales compuestos están formados por dos o más fases, una matriz continua que rodea a las demás fases que se denominan fases dispersas y que se clasifican en función de su microestructura o geometría. La combinación adecuada de estos componentes origina unos materiales con mejores propiedades que las partes que los componen por separado. [17]

Basados en el criterio de la naturaleza de la microestructura de la fase dispersa para la clasificación de los materiales compuestos se pueden establecer tres grandes grupos:

- Compuestos reforzados con partículas
- Compuestos reforzados con fibras
- Compuestos estructurales.

Nuestro objeto de estudio se centrará en los materiales compuestos reforzados con fibras.

La fibra aporta resistencia mecánica, rigidez y dureza y va a ser determinante para obtener las principales propiedades mecánicas. Las características más sobresalientes de las fibras de los materiales compuestos son su resistencia a la tracción específica y su elevado módulo específico. Los tipos de fibras de refuerzo se pueden clasificar en: cerámicas, metálicas e orgánicas e inorgánicas. [17] [18]

En este proyecto trabajaremos con fibras de alúmina, Al_2O_3 .

1.5. Pulvimetalurgia

El Procesamiento Pulvimetalúrgico o pulvimetalurgia (PM) es un método de fabricación de piezas metálicas que consiste en la compactación de polvo metálico para obtener un material con forma y tamaño establecido (conformado), seguida de la consolidación de la pieza mediante un proceso de alta temperatura (sinterización). [4]

El tipo de polvo o materia prima utilizada en la PM puede ser: Polvo elemental o mezclas de polvo elemental (BE, blended elemental powders), o por otro lado, polvos prealeados (PA, prealloyed powders) [20]. Normalmente, las técnicas que parten de mezclas de polvo elemental (BE) siguen una ruta convencional, es decir, prensado y sinterización. Por otro lado, polvos prealeados pueden presentar menor compresibilidad debido a su mayor dureza; si además la morfología es esférica y de tamaño de partícula fino, la compactación en matriz uniaxial se ve dificultada. Por ello, se necesitan técnicas de procesamiento más sofisticadas, como son la compactación isostática en frío (CIP), el prensado isostático en caliente (HIP) o el moldeo por inyección (MIM). [21] [3] *[Figura 5]*

La PM se identifica como un proceso exitoso, eficiente y de alta productividad debido a la posibilidad de fabricar piezas con formas complejas y cercanas a la pieza final (tecnología near-net-shape) lo que elimina etapas de mecanizado posteriores ahorrando energía y materia prima; mayores propiedades mecánicas como dureza o tenacidad debido a su homogeneidad y control del tamaño de los granos. [20] [22]

Aun así la PM presenta retos como la mejora de las características físico-químicas de los polvos de partida, para obtener una microestructura controlada y mejorar sus propiedades mecánicas, hasta el desarrollo de nuevas técnicas de conformado para la obtención de piezas con forma compleja mediante procesos simples de compactación. [22]



Figura 5 - Procesos pulvimetalúrgicos [3]

Existe una alternativa en el conformado de polvos: conformado a partir de suspensiones. Esta ruta está ampliamente desarrollada para materiales cerámicos, y muy poco explorada en metales. Consiste en la dispersión de polvos en un medio líquido, con el fin de obtener una mezcla homogénea y estable. Posteriormente el medio de suspensión es eliminado durante la etapa de conformado. [21]

1.5.1. Pulvimetalurgia aplicada al titanio

El coste del titanio como producto final es muy elevado, esto supone un problema ya que limita su uso. La PM es una alternativa a las metodologías de procesamiento convencionales que abarata el producto ya que consigue piezas complejas con buenas cualidades mecánicas sin necesidad de etapa de mecanizado (near-net-shape). Esto es muy conveniente para el titanio ya que reacciona fácilmente con las herramientas necesarias para procesarlo. Otra ventaja de la PM que abarata el producto de titanio es que no se desperdicia material, ya que se trabaja con la medida justa de polvos. [20]

Podemos obtener polvos de titanio partiendo de titanio esponja, lingotes de titanio o bien piezas recicladas del mismo. Para la obtención de polvos de titanio podemos recurrir, entre otras, a las siguientes técnicas: [23]

- **Proceso de electrodo fungible rotativo.** Se basa en la fundición del titanio por medio de un arco de tungsteno (REP) o un arco de plasma (PREP). Se hace girar la barra a unas 15000rpm, debido a la fuerza centrífuga se desprenden gotas del material en una atmosfera protectora formándose así polvo con geometría esférica y un tamaño de grano de entre los 50 y 500µm. [23]
- **Atomización.** El polvo de titanio atomizado puede ser titanio puro o prealeado, tiene morfología esférica y se obtiene mediante atomización de titanio fundido en un gas noble. El polvo esférico no es apto para el prensado en frío, y sí lo es para el moldeo por inyección y para el prensado isostático en caliente (HIP). [23] [24]
- **Molienda de titanio esponja.** Se pueden obtener polvos directamente del proceso de molienda del titanio esponja. El porcentaje de impurezas es adecuado a la calidad del polvo que se desea obtener. [24]
- **HDH** el polvo de titanio se obtiene mediante la hidruración de la esponja de titanio, que se fragiliza con el H y que facilita la molienda para la obtención de polvo. Posteriormente se realiza un proceso de dehidruración en vacío para retirar el hidrógeno del metal. Además del titanio elemental, también existen polvos prealeados de titanio obtenidos mediante el proceso HDH. [24]

Dependiendo de la técnica utilizada obtendremos distintos tipos de polvos con distintas geometrías: partículas de Ti esponja, polvo hidrurado-dehidrurado (HDH), polvos electrolíticos, polvos esféricos obtenidos por proceso de electrodo de plasma rotativo (PREP), polvos atomizados en gas (GA) y plasma (PA). La elección del polvo utilizado depende de los requisitos de la pieza final. [3] [24]

A continuación [Tabla 2] se presentan las características de los diferentes tipos de polvos de titanio. La tabla está basada en el reciente repaso de métodos de producción de polvos recopilados por McCracken [7]. El nivel del oxígeno en el polvo hidrurado-dehidrurado (HDH) se puede reducir mediante desoxigenación con calcio [20].

Tabla 2 – Características de los distintos polvos de titanio [20]

PROCESO	TIPO DE POLVO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Molienda de titanio esponja	Elemental	Bajo coste; excelente compactación en frío y sinterización	Poca disponibilidad; Alto contenido en cloruro
Polvo HDH	Elemental	Bajo coste; buena compactación; bajo contenido en cloruro	
Polvo HDH prealeado	Prealeado	Muy disponible	Alto coste; mala compactabilidad
Atomización	Prealeado	Alta pureza; disponible	Alto coste; no compactable en frío
REP/PREP	Prealeado	Alta pureza	Alto coste; no compactable en frío

Las desventajas que encuentra el titanio a la hora de ser procesado por PM son el aumento del tamaño de grano durante la etapa de sinterización, el empeoramiento de las propiedades mecánicas afectadas por el contenido de oxígeno y porosidad residual, en particular la resistencia a fatiga y la ductilidad. Por último la calidad y coste del polvo disponible. [3]

1.6. Conformado coloidal

En química una suspensión coloidal es un sistema físico-químico formado por dos fases: una continua (normalmente fluida) y otra dispersa en forma de partículas (por lo general sólidas). Una de las principales propiedades de los coloides es su tendencia espontánea a agregar o formar coágulos.

Cuando creamos una suspensión a partir de polvos en un medio polar, surgen fuerzas superficiales de interacción entre las partículas y, entre las partículas y el medio debido a procesos de ionización y/o adsorción de iones. Esto conlleva a inconvenientes como: mala dispersión, dificultad para el prensado o bajas densidades en verde (piezas sin sinterizar), que empeoran las propiedades de la pieza final. [25]

Por un lado las fuerzas de atracción son las **Fuerza de van der Waals**: se deben a dipolos instantáneos que se forman a partir de fluctuaciones en la distribución de la carga electrónica en las partículas. Son fuerzas débiles que adquieren relevancia en distancias cortas. [1] [21]

Por otro lado se encuentran las **Fuerzas de Repulsión Electrostática** que provienen de la interacción entre las dobles capas eléctricas que rodean a las partículas. [1] [21]

La doble capa eléctrica [Figura 6] se forma para mantener la electroneutralidad del sistema y contrarrestar la carga superficial. El espesor de la doble capa es proporcional a la estabilidad coloidal del sistema, ya que cuanto mayor sea la doble capa, mayor será la fuerza de repulsión y las partículas permanecerán lejos unas de otras. [26]

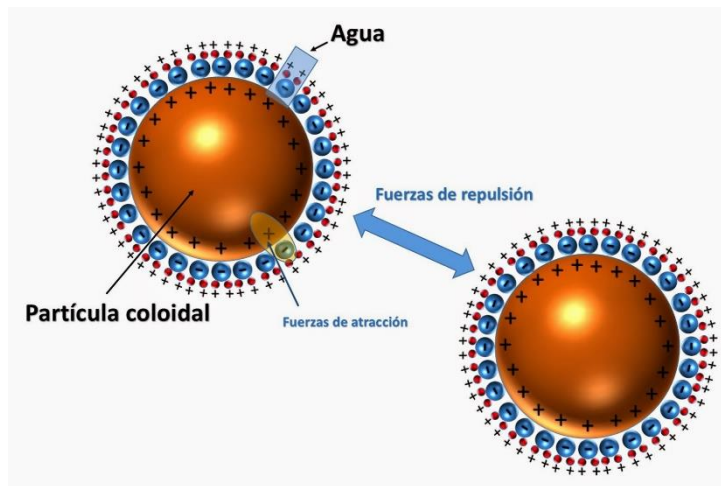


Figura 6 - Esquema de la doble capa eléctrica. [27]

En la [Figura 7] se representan las energías potenciales de atracción, V_A y de repulsión, V_R en función de la distancia entre las partículas cargadas. De acuerdo con la teoría DLVO (Deryaguin-Landau-Verwey-Oberbeek), la curva que representa la energía total de interacción entre partículas coloidales V_T (curva continua) es la suma de las curvas de atracción V_A y repulsión V_R . Se observa que cuando las partículas se acercan deben superar un máximo de repulsión V_{\max} antes de alcanzar el mínimo primario de atracción donde la coagulación es irreversible. La altura de ese máximo V_{\max} define la estabilidad del sistema que corresponde a un potencial Z aproximado de 50 mV, de esta forma el sistema se puede considerar estable [26]

- TEORÍA DLVO: Efecto neto de las energías de atracción y repulsión en la estabilidad de las partículas coloidales. [26]

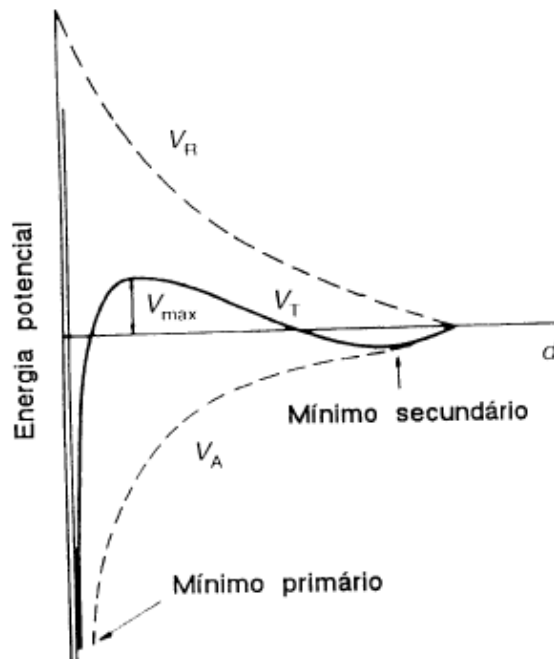


Figura 7 - Energía potencial de interacción entre dos partículas (Repulsión electrostática) [26]

Para mejorar la estabilización de las partículas es común el uso de polímeros de distinta naturaleza a modo de dispersantes. Los polímeros se adhieren a la superficie de las partículas creando entre sí fuerzas que dispersan los polvos consiguiendo una suspensión heterogénea.

Mediante el control de las fuerzas de interacción desarrolladas entre las partículas en suspensión, se ha logrado mejorar notablemente la uniformidad del producto sinterizado y, por tanto, sus propiedades de comportamiento. El control de la estabilidad y homogeneidad de una suspensión para su posterior conformado ha sido posible gracias a la incorporación de otra ciencia, en este caso la reología. [25]

1.6.1. Técnicas de conformado a partir de suspensiones

Cualquier técnica de conformado a partir de suspensiones parte de la preparación de una suspensión estable y homogénea, esto es ausencia de aglomeraciones. Esto es lo que confiere al procesamiento coloidal la capacidad de reducir el número y tamaño de defectos y dar lugar a una microestructura más fina y uniforme. Además, se precisa alcanzar una elevada concentración en sólidos, con el fin de reducir la cantidad de líquido a eliminar durante el secado, pero sin dificultar el comportamiento de flujo, ya que esto impediría el llenado por vertido o inyección en moldes y cavidades. [25]

Slip casting sin presión.

El método de slip casting [Figura 8] o colaje en molde poroso es un método de conformado que consolida las partículas de una suspensión por eliminación de líquido para la obtención de piezas en verde. Esto se consigue por filtración de líquido por la porosidad del molde (normalmente de escayola) en el que se cuela. Esta técnica permite conseguir piezas con mayor homogeneidad en la microestructura así como eliminar etapas de mecanizado ya que es una técnica “*near net shape*”, es decir obtiene piezas casi con la forma final. [25]

Esta técnica para el conformado de piezas, que disminuye las etapas de mecanizado, nos conviene mucho a la hora de tratar con el titanio. Como se ha mencionado antes, una de las razones del elevado precio de las piezas de titanio se debe al continuo acondicionamiento al que se deben someter después de cada etapa de mecanizado. [3]

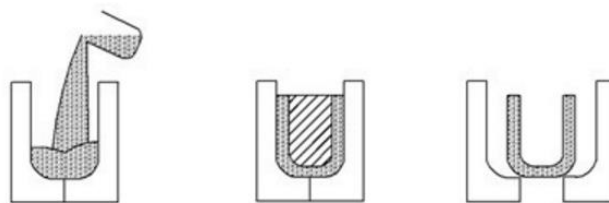


Figura 8 - Conformado por slip casting.

Tape casting.

Técnica conocida en español como colado en cinta se usa para la producción de láminas y hojas de un material. Es un proceso continuo, similar al slip casting, excepto que la suspensión es extendida sobre una superficie plana, en lugar de ser vertida en un molde. En el colaje en cinta

la suspensión vertida sobre un sustrato no poroso se compacta por simple evaporación del disolvente [10]. Es el proceso de formación de una película de espesor controlado cuando una suspensión fluye sobre un sustrato inclinado o bajo una cuchilla. [2] *[Figura 9]*

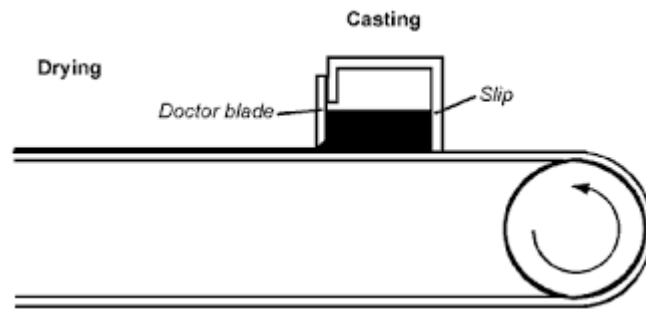


Figura 9 - Conformado por tape casting [26]

Gelificación.

Entre todas las técnicas de conformado, el colado por gelificación (gelcasting) ha destacado como una de las rutas más atractivas para la fabricación de materiales con formas complejas a partir de suspensiones estables, tanto de polvos cerámicos como metálicos. [21]

La gelificación es el procedimiento mediante el cual se espesan y estabilizan soluciones líquidas, emulsiones y suspensiones. Los agentes gelificantes se disuelven en la fase líquida, en forma de mezcla coloidal, que conforma una estructura interna que permite que el gel resultante tenga la apariencia de una sustancia sólida, a pesar de estar compuesto en lo fundamental por líquido.

La compactación se debe a la “congelación” de la suspensión dentro de la estructura de un gel. Este gel se forma a partir del entrecruzamiento de polímeros, como la metilcelulosa, disueltos previamente.

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

De forma convencional, la cerámica se procesa utilizando tecnologías de polvos, bien sea en seco o en húmedo. Son los métodos de procesamiento a partir de suspensiones (vía húmeda) los que últimamente han permitido fabricar piezas con formas complejas, e incorporar estructuras u otro tipo de materiales (polímeros y metales) a las piezas cerámicas. El auge del procesamiento coloidal en cerámica se debe al avance experimentado por el conocimiento de la química coloidal de las fuerzas de interacción partícula-partícula en un medio líquido. [1] [21]

Este trabajo propone una alternativa en la fabricación de estructuras complejas de materiales metálicos, y materiales compuestos de matriz metálica, basada en el procesamiento coloidal de suspensiones. Aunque el procesamiento coloidal no se aplica normalmente en metales, debido a su elevada densidad y alta reactividad superficial, la posibilidad de utilizar partículas metálicas de menor tamaño ($< 20 \mu\text{m}$) que en técnicas pulvimetalúrgicas convencionales, hace que éstas técnicas sean interesantes.

El material metálico objeto de estudio es el titanio, y el material compuesto, titanio reforzado con fibras monocristalinas de alúmina.

La limitación para un uso más extendido del titanio en la industria es el elevado coste de procesamiento. Las técnicas pulvimetalúrgicas emergen como una posible solución ya que simplifica enormemente el procesamiento. Sin embargo, existen limitaciones como la dificultad de prensado de polvos finos, o el engrosamiento de la microestructura durante la sinterización, que pueden ser abordados mediante técnicas coloidales.

Estas técnicas permiten además conseguir dispersiones de fases homogéneas, lo que es necesario para la obtención de materiales compuestos, y una mayor libertad a la hora de obtener formas complejas. Sin embargo, las técnicas coloidales conllevan la creación de suspensiones estables en medio acuoso, lo que puede introducir un contenido de oxígeno no deseable en el titanio, que es muy reactivo. Estudios previos han demostrado que es posible el conformado de titanio mediante técnicas coloidales sin aumentar significativamente el contenido de oxígeno gracias al control de los aditivos empleados.

En este trabajo se aborda por un lado el uso de varios aditivos para el conformado de suspensiones de titanio y por otro el uso de estas suspensiones para obtener materiales compuestos que pudieran mejorar las características del titanio elemental. Los objetivos son:

- Estudio del procesado de suspensiones de Ti por slip casting y gel casting. Estudio del efecto de los aditivos empleados sobre la densidad y características del material sinterizado final.
- Obtención de materiales compuestos Ti-alúmina mediante infiltración de suspensiones de titanio en una espuma de fibras monocristalinas de alúmina preconformada.
- Obtención de materiales compuestos de Ti-alúmina mediante dispersión de fibras monocristalinas de alúmina en una suspensión de titanio y conformado mediante colaje en cinta.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Esquema general del procedimiento experimental

El esquema del trabajo experimental realizado se muestra en la [Figura 10].

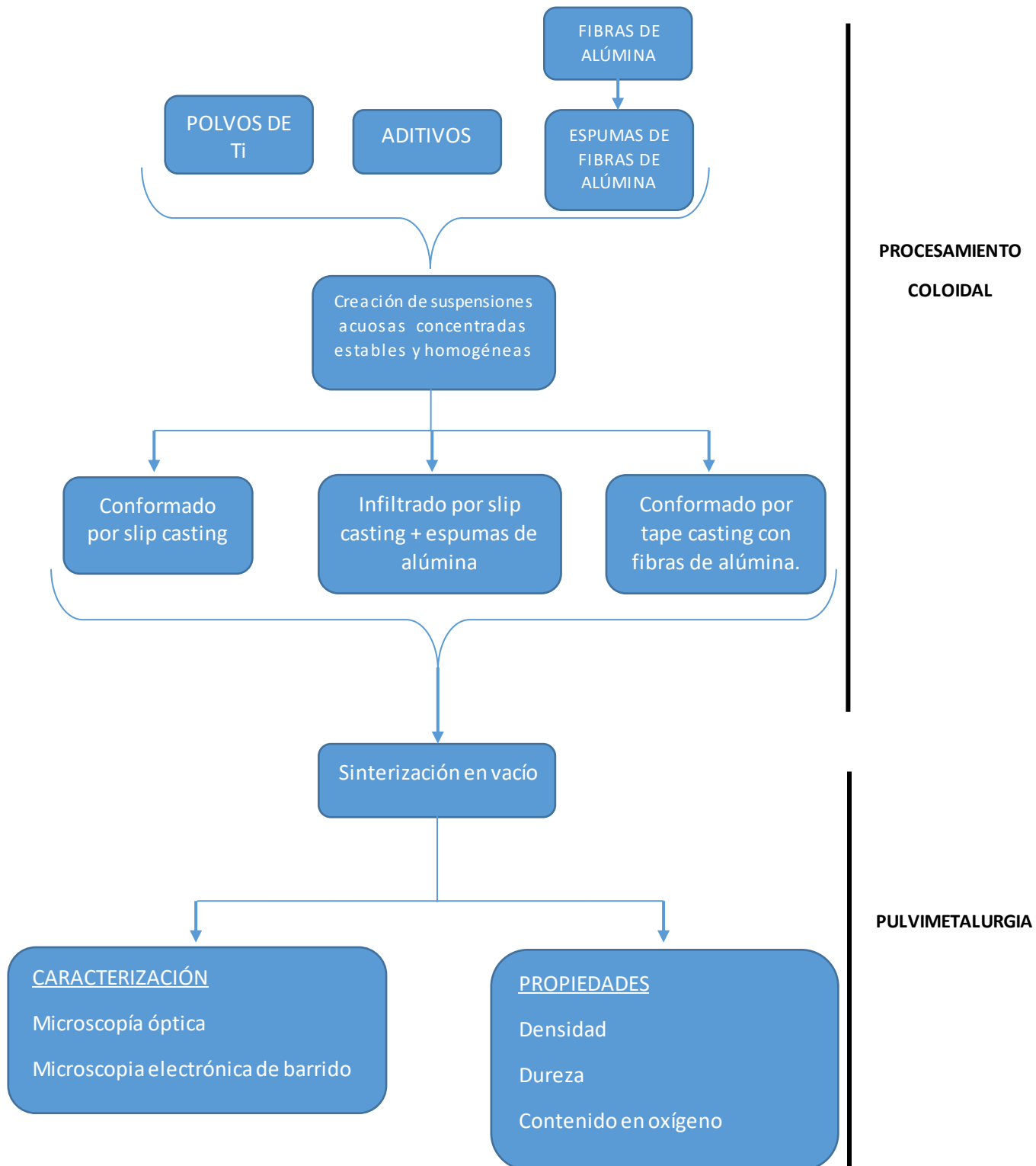


Figura 10 - Esquema general del procedimiento experimental.

3.2. Materiales de partida

El material de partida de este trabajo sería por un lado las fibras de alúmina Al_2O_3 y por otro lado los polvos de titanio y aditivos necesarios para la obtención de la suspensión.

Tanto las fibras de alúmina Al_2O_3 [Figura 11] como las espumas [Figura 12] hechas a partir de las fibras son suministradas por la empresa Neoker. Las espumas se clasifican en espumas de 6 baños y espumas de 5 baños.

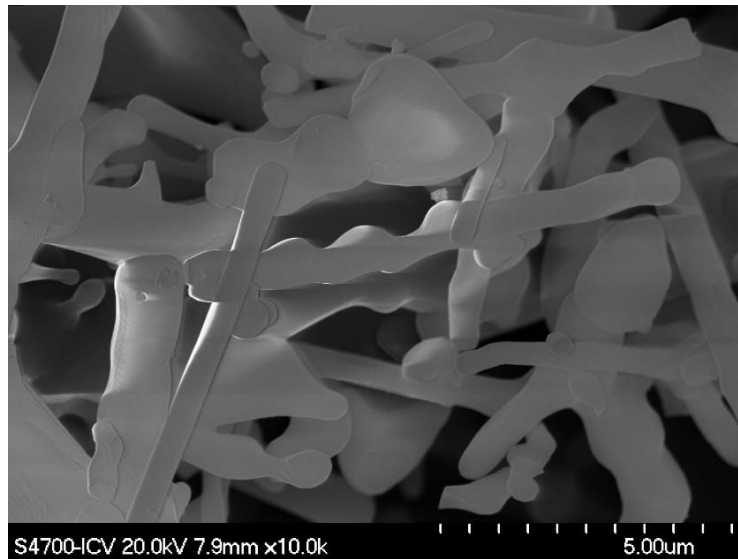


Figura 11 - Fibras de alúmina.



Figura 12 - Espumas de fibras de alúmina.

Los polvos de titanio utilizados son polvo comerciales fabricados por atomización por plasma en medio inerte (argón) y suministrado por la compañía AP&C Inc (Canadá), con las siguientes características. [Tabla 3]

Tabla 3 - Características de los polvos de partida. [1]

Polvo	Pureza	Superficie específica (m ² /g)	Densidad terórica (g/cm ³)	d _{BET} (μm)
Titanio	99,5-99,8 %	0,18	4,51	7,47

Se crearon diversas suspensiones mezclando distintas cantidades de estos polvos con agua destilada, con el dispersante PEI (polietilenimina) y con una serie de polímeros. [Tabla 4]

Los polímeros usados fueron los siguientes: [2]

- **DM765:** Es una dispersión copolímera acuosa, a base de éster acrílico y estireno.
- **Tiron:** Polímero con carga negativa. Nuestra suspensión tiene una carga positiva debido al PEI añadido, por lo que se produce una interacción entre ambos.
- **MC (Metilcelulosa):** Polímero sin carga por lo que quedará suelto por el líquido sin unirse a las partículas, gelifica la suspensión. Este aditivo consigue que se dé el fenómeno de gelificación en la suspensión. [28]

Tabla 4 - Características de los aditivos. [1] [21]

Aditivo	Acrónimo	Mw (g/mol) ó Viscosidad (mPa·s)
Polietilenimina	PEI	200 g/mol
Metilcelulosa	MC	4000 mPa·s
Tiron	Tiron	332,2 g/mol
Mowilith DM-765	DM765	

3.3. Obtención de suspensiones

Para crear las suspensiones a partir de polvos de titanio y distintos aditivos nos valemos de los resultados de los trabajos previos. [1] [2]

En el trabajo anterior, con el fin de obtener la cantidad óptima de polvos de titanio a mezclar y el porcentaje de polímero a usar, se midió la viscosidad, se hizo un ensayo de temperatura a distintas suspensiones y un estudio de reología. Se usó para esto un reómetro modelo MARS Rotational Rheometer de la casa alemana Thermo Haake. El reómetro proporciona las curvas de flujo (tensión contra gradiente de velocidad) y las curvas de viscosidad (viscosidad contra gradiente de velocidad) de las suspensiones.

Este estudio ayudó a optimizar la viscosidad de las suspensiones a partir del contenido en titanio y en los polímeros testados. El contenido en polvos de titanio usado en cada suspensión y la concentración de aditivo se encuentra en la *Tabla 5*.

Tabla 5 - Contenido en polvos de titanio y concentración del aditivo. [2]

Volumen en titanio. Ti	Concentración de polímero.
50%	8 g/l MC
	10 g/l MC
	12 g/l MC
	8 g/l MC
	10 g/l MC
	12 g/l MC
	10 g/l MC
	12 g/l MC
	2% Tiron
	7% Tiron
	2% DM765
	7% DM765
	8 g/l MC
	12 g/l MC
40%	1% DM765
30%	1% DM765

Por lo tanto se creará una suspensión de 50 ml al 50% en volumen de titanio. Esto quiere decir que 25 ml serán de agua destilada junto con el polímero y el dispersante PEI y que los otros 25 ml serán de titanio.

Haciendo un cambio de unidades de mililitros a gramos con la densidad del titanio obtenemos la masa de titanio a usar:

$$25 \text{ ml} = 25 \text{ cm}^3$$

$$Masa_{Ti} = V \cdot \rho_{titanio}$$

$$Masa_{Ti} = 25 \text{ cm}^3 \cdot 4,507 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 112,675 \text{ g}$$

➤ Pasos para crear la suspensión, e. g. Metilcelulosa (MC): [Figura 13]

1. A 1 litro de agua destilada añadimos 10 gramos de MC (metilcelulosa) y mezclamos hasta conseguir una concentración de 10g/l. Vertemos 25 ml de esta mezcla en un recipiente. Los gramos de MC requeridos para alcanzar esta proporción en los 25 ml son los siguientes:

$$Masa_{MC} = \frac{10 \text{ g} \cdot 25 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 0,25 \text{ g}$$

2. Pesamos el recipiente en una báscula y taramos para añadir los gramos justos de dispersante PEI.

3. Añadimos 1% de la cantidad en solido del dispersante PEI. Como vamos a mezclar 25 ml de titanio que equivale a una masa de 112,675 g , el 1% de PEI será en masa:

$$M_{PEI\ 1\%} = 112,675\ g \cdot \frac{1}{100} = 1,12\ g$$

La solución se deja en agitación de palas aproximadamente unos 5 minutos.

4. Una vez añadimos el PEI el pH incrementa hasta un pH 10 aproximadamente. Hay que bajarlo hasta un pH de 7-8 mediante la adición de ácido nítrico y una constante agitación para diluir el ácido de manera homogénea.
5. Añadimos en pequeñas porciones la cantidad estipulada de polvos de titanio a la vez que removemos mediante agitación de palas para conseguir que se mezclen adecuadamente. Una vez mezclados todos los polvos de titanio, aguantamos la agitación 5 minutos más.
6. Por último, para evitar aglomeraciones y obtener una buena homogeneización de la suspensión, se realiza una molienda durante una hora en un molino de bolas de nylon. Las características del molino son las siguientes: 125 ml de capacidad de los cuales 42 ml son de aire, 42 ml de las bolas y finalmente 42 ml de suspensión.

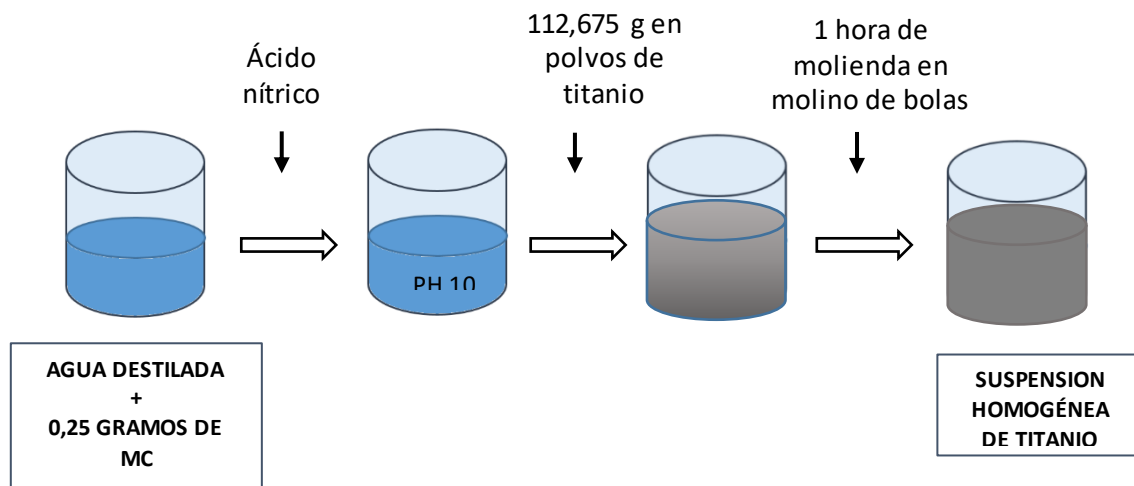


Figura 13 - Esquema para elaborar suspensión.

Para crear el resto de suspensiones se seguirá el mismo procedimiento, pero cambiando los porcentajes.

3.4. Conformado de suspensiones

Una vez obtenida la suspensión se hacen tres estudios consecutivos:

- Muestras conformadas por slip casting sin espumas de fibras.
- Muestras conformadas por slip casting infiltrando espumas de fibras.
- Muestras conformadas por tape-casting con fibras.

3.4.1. Conformado por slip casting

Existen dos tipos de moldes utilizados a la hora de conformar las suspensiones de titanio por slip casting: [2] [25]

- **Molde de silicona:** Estos moldes de silicona no porosos requieren mayor tiempo para conseguir la pieza en verde ya que no absorben el agua de la suspensión, sino que dejan que ésta se evapore. Este proceso de secado es más lento, sobre todo si se deja secar al aire libre, llegando a consolidar las piezas en tres y hasta cuatro días.
- **Molde de escayola:** La estructura porosa de la escayola permite que filtre el agua, por lo que tras 24h se obtuvieron piezas solidas compactas (piezas en verde).

Una vez se colaron las suspensiones en los distintos moldes, estas se dejaron secar de distintos modos:

- **A temperatura ambiente.**
- **Estufas a 60°C y 70°C:** Utilizamos estas estufas durante 24 horas para secar las muestras coladas en molde de silicona y formadas con metilcelulosa.

Tras la consolidación de las suspensiones en los moldes obtenemos las siguientes piezas en verde. [Tabla 6]

Tabla 6 – Muestras en verde conformadas por slip casting.

Vía de conformado	Volumen en titanio.	Modo de obtención.	Concentración de polímero.
SLIP CASTING		Gelificadas en molde de silicona a 60°C.	8 g/l MC
			10 g/l MC
			12 g/l MC
		Gelificadas en molde de silicona a 70°C.	8 g/l MC
			10 g/l MC
			12 g/l MC

	50%	Secadas a temperatura ambiente en molde de escayola.	10 g/l MC
			12 g/l MC
		Secadas a temperatura ambiente en molde de silicona.	2% Tiron
			7% Tiron
			2% DM765
			7% DM765
			8 g/l MC
			12 g/l MC

Una vez caracterizadas de las piezas en verde [Tabla 6]. Elegimos aquellas muestras que mejor resultado den y serán únicamente estas las que sintericemos. Las muestras con mejores resultados son las de la [Tabla 7]. Abreviamos en palabras clave cada muestra para poder facilitar la redacción de los siguientes apartados:

Tabla 7 - Muestras con mejores densidades en verde

Vía de conformado	Volumen en titanio.	Modo de obtención.	Concentración de polímero.	Abreviación
SLIP CASTING	50%	Gelificadas en molde de silicona a 60°C.	10 g/l MC	10 g/l MC 60°C
		Gelificadas en molde de silicona a 70°C.	10 g/l MC	10 g/l MC 70°C
		Secadas a temperatura ambiente en molde de escayola.	10 g/l MC	10 g/l MC escayola
		Secadas a temperatura ambiente en molde de silicona.	2% Tiron	2% Tiron
			2% DM765	2% DM765

3.4.2. Conformado por slip casting infiltrando espumas de fibras de Al_2O_3 .

Solo vamos a infiltrar las espumas de alúmina en aquellas suspensiones que presenten mejores cualidades una vez sinterizadas. Por lo tanto nos valemos de los resultados de la caracterización del 1º estudio (*muestras conformadas por slip casting sin espumas infiltradas*) para escoger los aditivos más adecuados, el mejor tipo de molde en el que colar la suspensión así como la mejor forma de secarla.

Tras la caracterización de las muestras del 1º estudio, se ha decidido que las que mejores resultados tienen, y por tanto en las que se va a infiltrar la espuma de alúmina, son las que aparecen más adelante. [Tabla 8]

Una vez obtenidas las suspensiones, se colocan las distintas espumas de fibras [Figura 12] de alúmina (5 y 6 baños) dentro de los moldes de silicona y se vierte la suspensión. Se dejan secar de distintas formas obteniendo un total de 4 muestras en verde, [Tabla 8]. Abreviamos en palabras clave cada muestra para poder facilitar la redacción de los siguientes apartados

Tabla 8 - Muestras en verde de suspensiones con espumas infiltradas.

Vía de conformado.	Volumen en titanio.	Modo de obtención.	Concentración de polímero.	Espuma de aluminio infiltrada	Abreviación
SLIP CASTING	50%	Gelificadas en molde de silicona a 60°C.	10 g/l MC	6 baños	10 g/l MC 60°C (6 baños)
		Gelificadas en molde de silicona a 60°C.	10 g/l MC	5 baños	10 g/l MC 60°C (5 baños)
		Secadas a temperatura ambiente en molde de silicona.	2% Tiron	6 baños	2% Tiron (6 baños)
		Secadas a temperatura ambiente en molde de silicona.	2% Tiron	5 baños	2% Tiron (5 baños)

3.3.3. Conformado por tape casting con fibras de Al₂O₃.

Para el tercer y último estudio se infiltran distintos porcentajes de fibras de alúmina [Figura 11] en distintas suspensiones y se conforman mediante la técnica de tape casting. Obtenemos así las siguientes cintas en verde de material compuesto de titanio con alúmina, [Tabla 9].

Tabla 9 - suspensiones en verde con fibras de alúmina conformadas por tape casting.

Vía de conformado	Volumen de titanio. Ti	Concentración de fibras de alúmina. Al ₂ O ₃	Concentración de polímero	Abreviación
SLIP CASTING	40 %	5%	1% DM765	LAMINA_40%Ti_5%Al
	30 %	1%	1% DM765	LAMINA_30%Ti_1%Al

3.5. Sinterización

La sinterización es el proceso que consigue obtener piezas con formas y propiedades prefijadas a partir del polvo conformado. Eleva la temperatura por debajo del punto de fusión y la mantiene durante un tiempo con el fin de enlazar las partículas y aumentar la resistencia de la pieza [29] [1]. Durante este proceso los aditivos utilizados para crear las suspensiones se eliminarán.

La etapa de sinterización se realiza en la UC3M en un horno tubular horizontal de alto vacío de la casa Carbolite-Hut15/50/450 ($p < 10^{-4}$ mbar) que funciona de la siguiente manera:

1. Una vez las probetas se encuentran dentro del horno, este se cierra de manera hermética.
2. Se crea vacío en su interior.
3. Cuando se alcanza una presión igual o inferior a 10^{-5} mbar se programa el ciclo térmico al que vamos a someter a las muestras.
4. Una vez acaba el ciclo térmico rompemos el vacío mediante una válvula para finalmente sacar las muestras.

Para sinterizar las piezas hay que colocarlas en una barquilla de alúmina que será la que se introducirá en el horno. Este recipiente contiene bolitas de zircona. Las piezas de titanio se colocan sobre estas bolas que evitan que las muestras estén en contacto directo con la barquilla ya que, en el caso contrario, durante la sinterización, se pegarían.

Se realizan tres ciclos de sinterización para observar la influencia de la temperatura en las piezas. [Figura 14]

Para el **1º CICLO** cogemos la muestra, la colocamos en la barquilla y programamos el horno de alto vacío de tal manera que aumente su temperatura hasta 350°C y mantenemos esta temperatura durante 15 minutos, durante la siguiente etapa el horno alcanza los **1100°C** y esta temperatura se mantendrá 30 minutos para después disminuir su temperatura hasta la temperatura ambiente. Una vez este proceso térmico ha terminado podemos despresurizar el horno y sacar las muestras ya sinterizadas.

Por otro lado para el **2º CICLO** se sigue el mismo procedimiento a diferencia de que la temperatura final a la que el horno mantiene las muestras durante 30 minutos es de **1200°C** .

Por último para el **3º CICLO** se sigue el mismo procedimiento a diferencia de que la temperatura final es de **1350°C** y las muestras se mantienen durante 60 minutos.

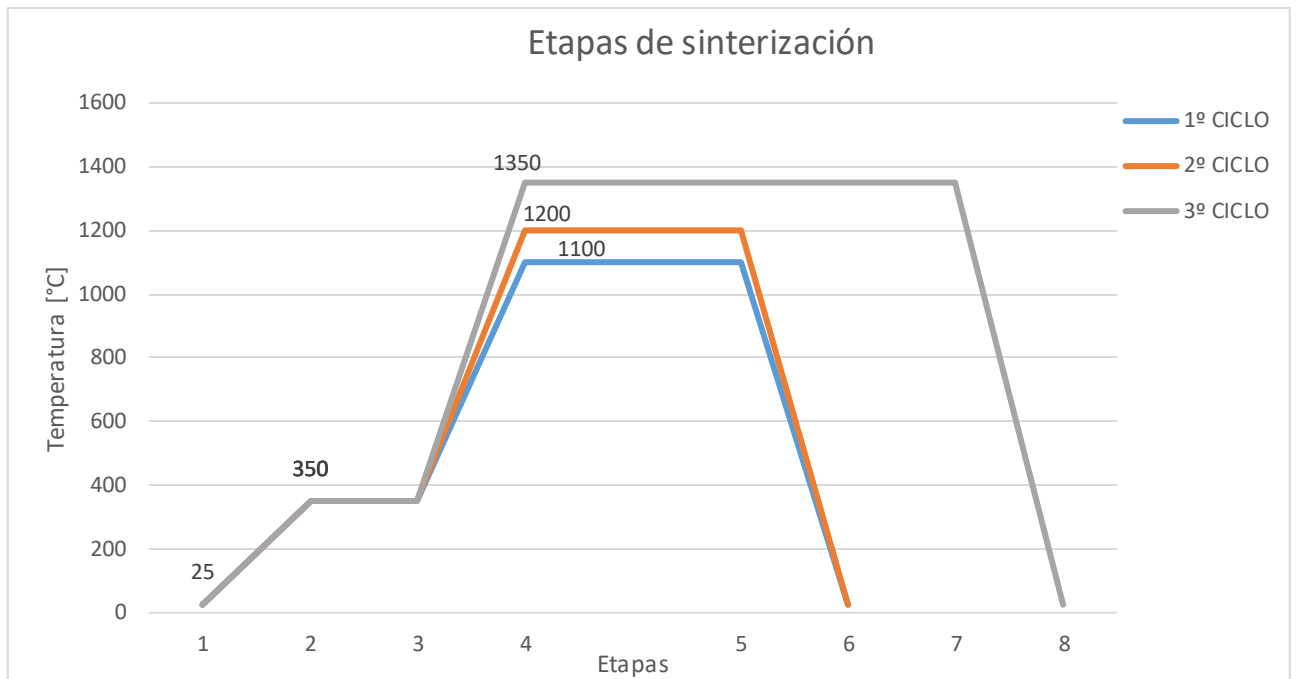


Figura 14 - Ciclos de sinterización.

Etapa 1-2: Aumento de temperatura hasta 350°C.

Etapa 2-3: 15 minutos a 350°C.

Etapa 3-4: Aumento de temperatura hasta 1100°C/1200°C.

Etapa 4-5: 30 minutos a 1100°C/1200°C.

Etapa 4-7: 60 minutos a 1350°C.

Etapa 5-6: Disminución de temperatura de sinterización hasta temperatura ambiente.

Etapa 7-8: Disminución de temperatura de sinterización hasta temperatura ambiente.

3.6. Caracterización

La caracterización de una muestra consiste en determinar los atributos/características de ésta de modo que claramente se distinga de las demás, [1], [21]. En este trabajo vamos a caracterizar las muestras en verde y las muestras sinterizadas extraídas del horno. Las pruebas a las que vamos a someter las piezas dependiendo de su estado para determinar sus propiedades son las siguientes:

Densidad relativa de la pieza en verde.

El primer propósito es obtener la densidad relativa de las muestras en verde. La densidad relativa es la densidad de la pieza con respecto a la del titanio puro, la mejor opción será la que de unos valores más altos, ya que se asemejará más al titanio puro:

Todas las muestras en verde tienen la forma del molde, cilíndrica. Tomando varias medidas con un calibre de la altura y el radio de las muestras sacamos el volumen:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h \text{ [cm}^3\text{]}$$

Donde:

$V \rightarrow$ Volumen de la muestra.

$r \rightarrow$ Radio de la muestra [cm].

$h \rightarrow$ Altura de la muestra [cm].

Posteriormente se pesaron con una báscula digital para conseguir así la densidad en verde y la densidad relativa.

$$\rho_{verde} = \frac{P}{V} \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

Donde:

$P \rightarrow$ Peso de la muestra. [g]

$\rho_{verde} \rightarrow$ Densidad en verde de la muestra.

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{verde}}{\rho_{titanio}} \cdot 100 \%$$

Donde:

$\rho_{relativa} \rightarrow$ Densidad relativa con respecto al titanio.

Picnometría

La densidad de las piezas sinterizadas se obtuvo por picnometría de helio. El picnómetro empleado fue el modelo Accupyc 1330 de Micrometrics.

El picnómetro libera helio que llena el recipiente en el que se encuentra la muestra. Los átomos de helio son muy ligeros y pequeños capaces de penetrar en poros de tamaño inferior a los 0,3nm, mediante la técnica de desplazamiento de gas se mide el volumen de la pieza y teniendo en cuenta el peso de esta obtenemos la densidad. Este método no tiene en cuenta la porosidad abierta de la pieza, por lo que los resultados no incluyen la porosidad cerrada que contenga la pieza. [1]

Una vez obtenidas las densidades de las muestras sinterizadas, calculamos la densidad relativa de estas piezas con respecto a la densidad del titanio mediante la fórmula:

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{pic}}{\rho_{titanio}} \cdot 100 \%$$

Donde:

$\rho_{relativa}$ → Densidad relativa con respecto al titanio.

ρ_{pic} → Densidad obtenida a través del picnómetro.

$\rho_{titanio} = 4,507 [g/cm^3]$ → Densidad el titanio.

Contenido en oxígeno

Las muestras sinterizadas se caracterizaron midiendo el contenido de oxígeno de pequeños trozos (0,15 g) mediante del detector LECO TCH 500.

El funcionamiento del analizador se basa en la fusión de las muestras y arrastre de los gases producidos mediante un gas inerte, generalmente helio, de manera que el oxígeno que se desprende de la muestra se combina para formar CO (g) el cual se cuantifica en un detector de infrarrojos. La medida se realiza pesando una cantidad específica de muestra, tanto en forma de polvo como maciza, si bien en el caso de los polvos se precisa el uso de un papel de estaño para contenerlos. Posteriormente se coloca la muestra en una cestita de níquel cuya función es favorecer la fusión del titanio disminuyendo su punto de fusión. La medida se lleva a cabo en un crisol de grafito situado en el interior de un horno de inducción que funde la muestra, liberando el oxígeno disuelto en el polvo o en la pieza sinterizada. [30]

Estudio microestructural

Para poder observar la microestructura de las piezas sinterizadas vamos a valernos de dos métodos:

- **Microscopía óptica:** Se trata de un microscopio óptico con una cámara de alta resolución acoplada (Olimpus modelo GX71), que permite tomar imágenes a distintos aumentos.
- **Microscopía electrónica de barrido:** El microscopio electrónico de barrido utilizado fue un Philips XL-30. A diferencia de la microscopía óptica a través del SEM podemos observar las piezas a más aumentos y gracias a un analizador EDAX DX-4 de espectroscopia de energía de rayos X dispersados (EDS) que forma parte del equipo se puede hacer un análisis de la composición química de la pieza.

La microestructura se analiza sobre un corte transversal de las piezas. Por ello habrá que cortarlas, embutirlas en resina, devastarlas con lijas de carburo de silicio de granulometría decreciente (180, 320, 600 y 1000 μm) y por último pulirlas con alúmina de 1 y 0,3 μm hasta conseguir un pulido espejo.

Microdureza

La microdureza de un material determina la dureza mecánica de pequeñas áreas y la oposición de estas ante alteraciones como la penetración. La microdureza depende de la porosidad de la pieza, el tamaño de grano o el contenido en oxígeno. En este trabajo mediremos la microdureza realizando ensayos de dureza Vickers. [31] [32]

➤ Ensayo de dureza Vickers

Consiste en marcar la pieza aplicando una fuerza establecida con un indentador con forma piramidal de diamante con un ángulo base de 136°. [Figura 15] [1]

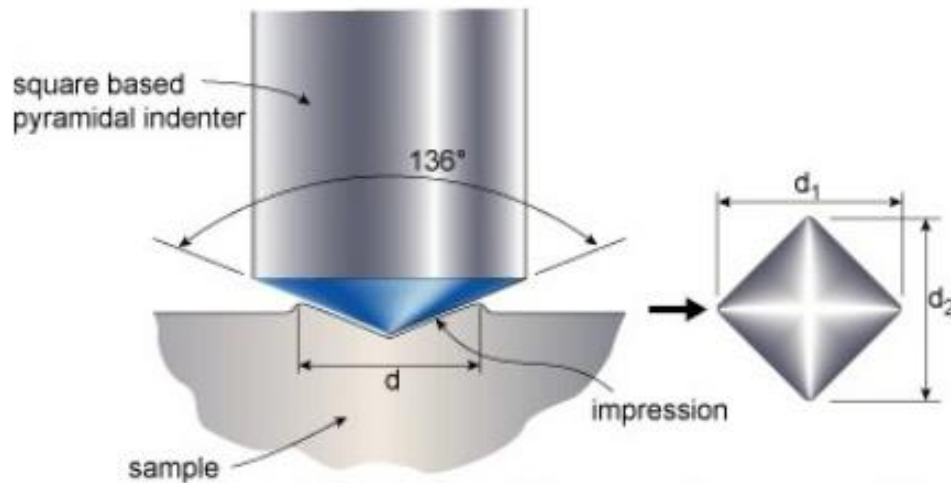


Figura 15 - Ensayo de dureza Vickers.

Para determinar la dureza se aplica la siguiente fórmula:

$$HV = \frac{1,8544 \cdot F}{d_1 \cdot d_2}$$

Donde:

HV → Medida de dureza Vickers.

F → Fuerza de indentación.

d_1 y d_2 → Longitud de punta a punta de la huella.

Para determinar este parámetro del material se ha empleado el equipo *Zick/Roell Indentec* de la casa *Zick Iberia Equipos de Ensayos S. L.* que utiliza el software *ZHM HD Micro Hardness Software*.

La máquina utilizada consta de un indentador Vickers, de dos lentes de aumentos para observar la huella (X10Y X40) y una serie de pesos para hacer las indentaciones con distintas fuerzas. En este trabajo se emplearán las cargas de 0,005kg, 0,50kg y 1kg y se estudiarán y compararán las distintas huellas y datos de dureza obtenidos.

El software empleado, a través del ordenador, permite ver y medir las huellas del indentador [Figura 16] y nos proporciona los datos de dureza Vickers HV directamente, así como representaciones gráficas con las distintas indentaciones del mismo peso hechas en una muestra.

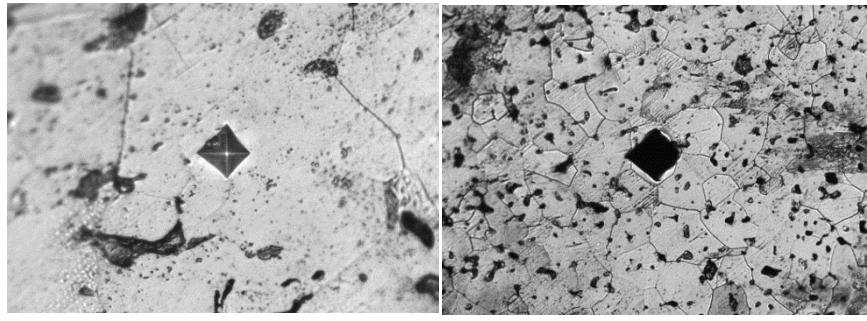


Figura 16 - Marcas de indentación (X40, X10)

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Esquema general de las pruebas realizadas

Aquí un esquema de los tres estudios realizados, las muestras con las que comienza cada uno, los ciclos de sinterización de cada estudio y las pruebas sometidas a cada muestra. [Figura 17]

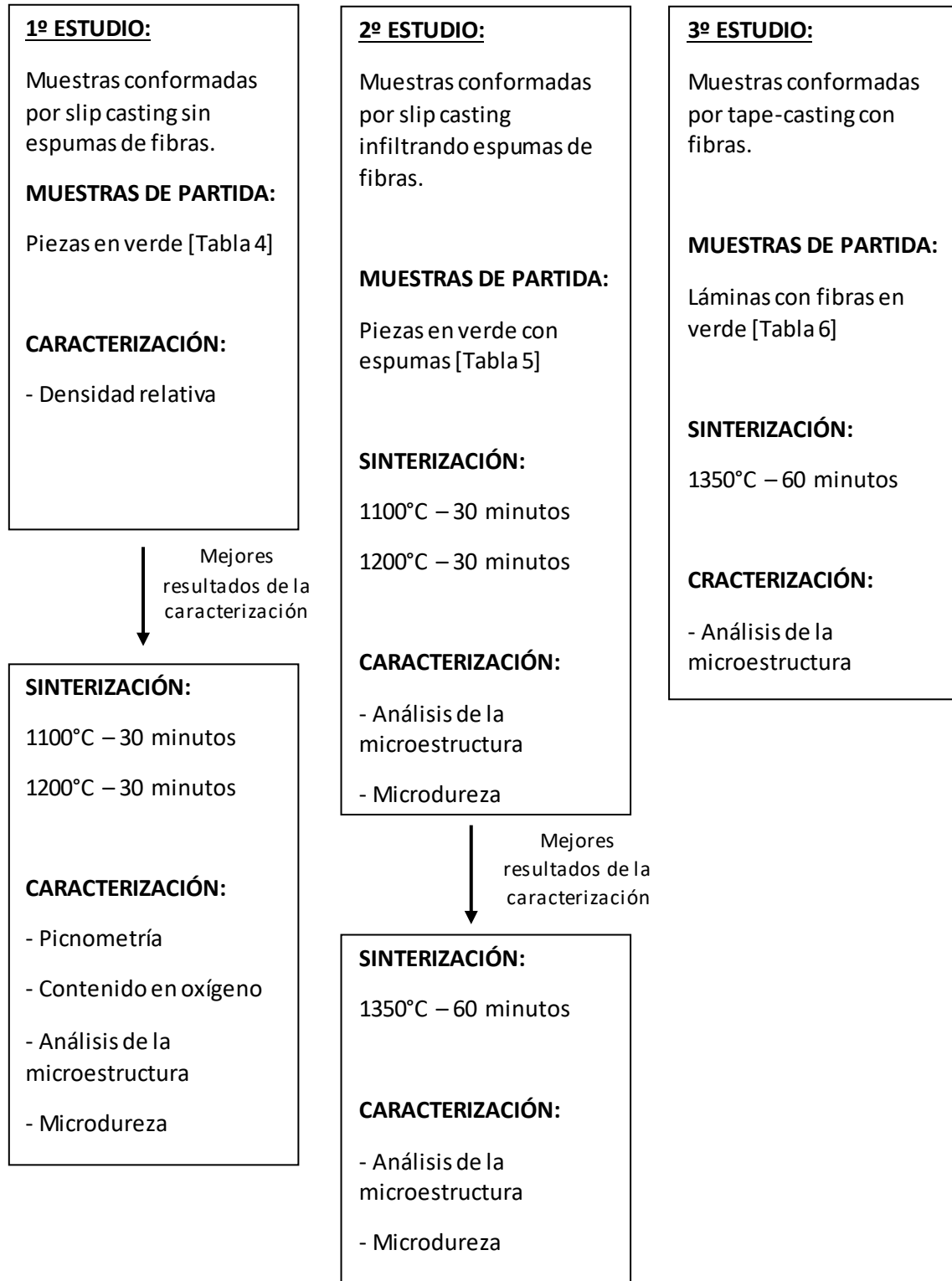


Figura 17 - Esquema general de pruebas realizadas.

Las muestras sin espumas se van a someter a distintas pruebas de caracterización, con el fin de encontrar las características que presentan. Algunas de estas pruebas son destructivas, otras inutilizan la pieza y otras precisan que la pieza que se analiza tenga un determinado peso o tamaño, por esto, habrá que cortar las piezas en pequeños trozos. Utilizamos un disco de diamante para cortar las piezas sinterizadas extraídas del horno y un cúter para cortar las piezas en verde.

Por otro lado las muestras con fibras y espumas de fibras de alúmina requieren de menos test. Por ejemplo el test del contenido en oxígeno no lo vamos a realizar ya que la muestra está formada por dos materiales. Tampoco obtendremos la densidad mediante picnometría de helio ya que nuestras piezas tienen mucha porosidad abierta que el picnómetro no tiene en cuenta, lo que nos daría datos erróneos. Para estas muestras vamos a observar su microestructura para estudiar la interacción del titanio con la alúmina y hacer el test de microdureza para observar si hay algún cambio.

4.2. Densidad relativa de la pieza en verde

Una vez calculado el volumen de las piezas en verde se calcula la densidad en verde y la densidad relativa en las piezas sin espumas. [Tabla 10]

Tabla 10 - Densidad en verde y relativa de las muestras en verde sin espumas.

Modo de obtención.	Concentración de polímero.	Densidad en verde. [g/m ³]	Densidad relativa. [%]
Gelificadas en molde de silicona a 60°C.	8 g/l MC	2,612	57,98
	10 g/l MC	2,771	61,5
	12 g/l MC	2,553	56,66
Gelificadas en molde de silicona a 70°C.	8 g/l MC	2,507	55,65
	10 g/l MC	2,666	59,16
	12 g/l MC	2,391	53,07
Secadas a temperatura ambiente en molde de escayola.	10 g/l MC	2,552	56,63
	12 g/l MC	2,534	56,23
Secadas a temperatura ambiente en molde de silicona.	2% Tiron	2,938	65,19
	7% Tiron	2,776	61,60
	2% DM765	2,839	63,01
	7% DM765	2,827	62,74
	8 g/l MC	2,864	63,56
	12 g/l MC	2,768	61,42

De todas las muestras las que mejores resultados dan son aquellas con una densidad relativa alta, las subrayadas [Tabla 10], y por tanto las que vamos a sinterizar.

4.3. Picnometría

Una vez sinterizadas las muestras subrayadas de la [Tabla 10] se obtienen las densidades y las densidades relativas por picnometría de helio. Los resultados a continuación. [Tabla 11]

Tabla 11 - Densidad por picnometría y relativa de las muestras sinterizadas sin espumas.

Ciclo de sinterización	Muestra	Densidad por picnómetro [g/cm ³]	Densidad relativa [%]
1º CICLO: 1100°C – 30min	10 g/l MC 60°C	4,467	99,05
	10 g/l MC 70°C	4,595	101,89
	10 g/l MC escayola	4,545	100,80
	2% Tiron	4,572	101,38
	2% DM765	4,504	99,87
2º CICLO: 1200°C – 30min	10 g/l MC 60°C	4,3109	95,65
	10 g/l MC 70°C	4,4756	97,38
	10 g/l MC escayola	4,4756	99,30
	2% Tiron	4,5506	100,97
	2% DM765	4,495	99,73

La densidad relativa calculada es en algunos casos superior al 100%, esto no es correcto, ya que nuestras piezas no son más densas que el propio titanio cuyo valor de densidad teórico es de 4,507 g/cm₃ [3]. Este error se puede deber a la porosidad interna que tienen nuestras piezas y que el picnómetro no detecta. Por lo que los valores más altos de densidad (los de las muestras de tiron) son los más erróneos.

Aun así a partir de los datos de la [Tabla 10] se puede decir que las piezas son muy densas y que se acercan mucho al valor teórico del titanio, lo que favorece al propósito de este trabajo.

4.4. Contenido en oxígeno

Los valores de oxígeno que contienen las muestras subrayadas de la [Tabla 10] vienen recopilados en la [Tabla 12]. El contenido en oxígeno es importante en el titanio ya que este afecta a las propiedades de la pieza como por ejemplo su ductilidad.

*Hubo un problema con el LECO, la máquina que medía los contenidos de oxígeno de las piezas, por lo que no ha sido posible completar los resultados de la tabla *

Tabla 12 - Contenido en oxígeno de las muestras sinterizadas sin espumas de alúmina.

Ciclo de sinterización	Muestra	Peso del trozo de muestra [g]	Contenido en oxígeno [%]	Relación (O_2/g)
1º CICLO: 1100°C – 30min	10 g/l MC 60°C	0,2177	0,525	2,4
	10 g/l MC 70°C	0,2074	0,467	2,3
	10 g/l MC escayola			
	2% Tiron	0,0734	0,665	9,1
	2% DM765			
2º CICLO: 1200°C – 30min	10 g/l MC 60°C	0,256	0,399	1,6
	10 g/l MC 70°C	0,3343	0,399	1
	10 g/l MC escayola			
	2% Tiron	0,2158	0,795	3,7
	2% DM765			

Dados los resultados de la tabla observamos que el porcentaje en oxígeno es menor en las piezas sinterizadas a mayor temperatura. Podemos decir que la muestra con el aditivo tiron da los valores más altos de oxígeno, esto se puede deber a que no ha llegado a sinterizar correctamente dejando muchos poros internos.

4.5. Análisis microestructural

Muestras conformadas por slip casting sin espumas.

A excepción de las piezas con 2% en tiron, que no ha llegado a sinterizar, podemos decir que en general las piezas han consolidado bien excepto por la porosidad de la superficie. Existen zonas de una densidad elevada lo que explica los buenos resultados del picnómetro [Tabla 11].

Un ejemplo de la porosidad superficial en el borde y de las zonas densas observadas en la mayoría de las muestras a través de la microscopia electrónica de barrido. [Figura 18]

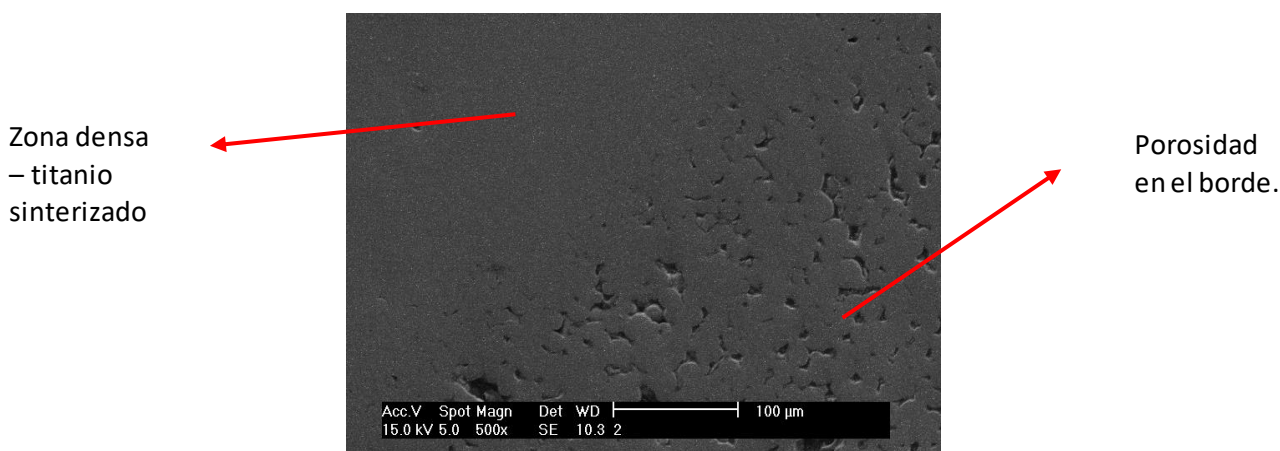


Figura 18 - 10 g/l MC 70°C (2º CICLO)

➤ **1º CICLO → 30 minutos a 1100 °C**

A excepción de la pieza de 2% Tiron, que no ha llegado a sinterizar, las piezas muestran algunas grietas, que se deben a la etapa de sinterización, porosidad superficial y algunos poros grandes. En los bordes de la pieza la porosidad aumenta. Por otro lado, las zonas entre poros son muy densas, por lo que encontramos piezas de alta densidad.

➤ **2º CICLO → 30 minutos a 1200 °C**

Al igual que las otras piezas sinterizadas a 1100°C observamos una alta densidad con porosidad superficial y algún poro aislado y suelto del proceso de colado. Aunque ha habido un aumento de temperatura, la pieza de 2% Tiron no ha llegado a sinterizar tampoco.

Muestras conformadas por slip casting con espumas de fibras de alúmina infiltradas

Por norma general podemos observar en todas las piezas que el titanio no ha interactuado con la espuma de alúmina ya que esta no ha llegado a sinterizar. Por otro lado, las variaciones de temperatura que hemos estudiado no influyen mucho en el resultado. Las muestras formadas a partir de 2% tiron dan los peores resultados ya que el titanio no ha llegado a sinterizar, y las que mejor resultado dan son las sinterizadas a 1350°C.

Al pulir las piezas, la alúmina sin sinterizar se ha ido, dejando en las muestras un surco que podemos observar en las fotos. [Figura 19]

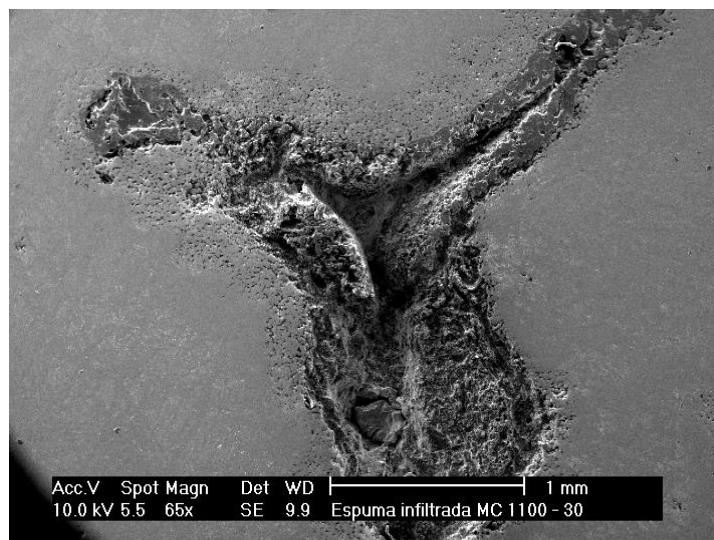


Figura 19 - Huecos debidos al pulido de la alúmina, e. g. 10g/l MC 1100°C 30 min

También podemos observar a lo largo de todas las muestras grandes poros en la superficie que se deben a efectos del rechupe, [Figura 20]. En las piezas de 2% tiron estos poros son más grandes y más abundantes, puede deberse al hecho de que las partículas de tiron son más grandes que las de otros aditivos y al irse durante la etapa de sinterización dejan las partículas de titanio más dispersas.

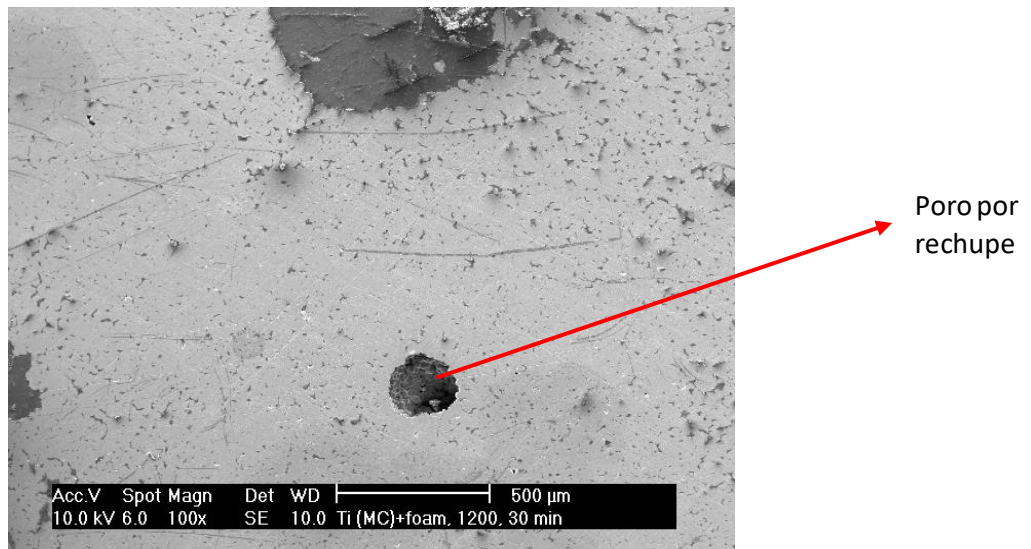


Figura 20 - Poro por rechupe, e. g. 10g/l MC 1200°C 30 min

También existen huecos rodeando las tiras de la espuma, esto, aparte de por los efectos del rechupe, es debido a que la suspensión de titanio no ha llegado a infiltrarse correctamente por la espuma debido a su densidad, esto ha provocado que queden burbujas de aire atrapadas dentro de la pieza en la etapa de colado que tras la sinterización provocan estos huecos.

Concluimos diciendo que existen cuatro zonas diferenciadas en todas las muestras con espumas de alúmina. [Figura 21]

1. Granos de titanio sinterizado.
2. Granos de titanio sin sinterizar.
3. Espuma hecha de fibras que no ha llegado a sinterizar.
4. Poros debido a rechupe y a la mala infiltración de la suspensión en la espuma.

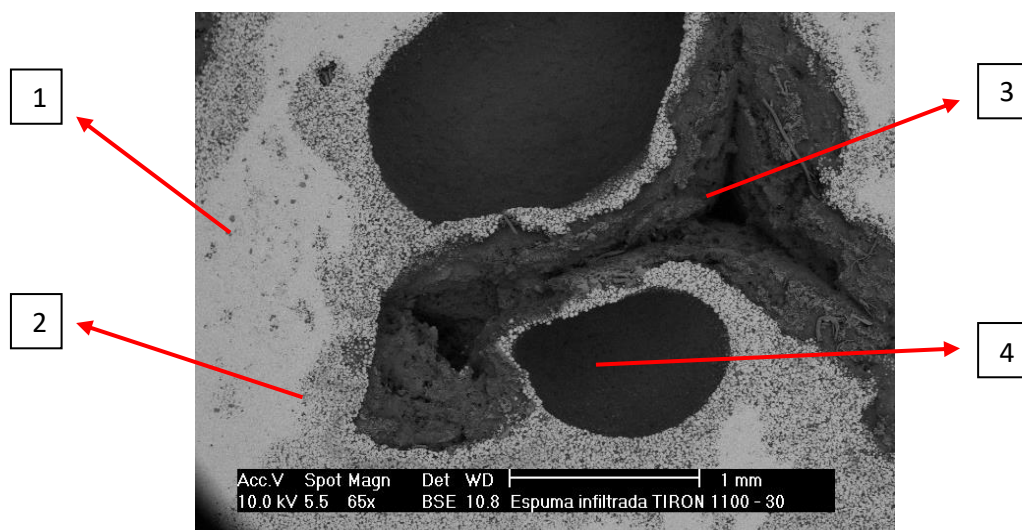


Figura 21 - Zona encontradas en las muestras, e. g. 10g/l MC 1100°C 30 min.

➤ **1º CICLO → 30 minutos a 1100 °C**

10 g/l MC 60°C (6 baños) – El titanio no interacciona con la espuma de alúmina, pero sinteriza bien a excepción de la zona alrededor de las fibras de la espuma. Existen poros por rechupes debido a la evaporación del agua existente en la suspensión pero en menos cantidad que las piezas que contienen tiron.

2% Tiron (6 baños) – Observamos que el titanio no ha interaccionado con la alúmina, podemos distinguir tres zonas. La zona de la alúmina seguida de una zona de granos de titanio no sinterizado y por último una zona de titanio densa. Podemos decir que a medida que nos acercamos a las fibras de la espuma las condiciones empeoran.

➤ **2º CICLO → 30 minutos a 1200 °C**

10 g/l MC 60°C (6 baños) – Mediante un aumento de temperatura los cambios son mínimos. Las zonas lejos de las fibras son muy densa, a medida que nos acercamos a la zona de la espuma, surge una interfaz en la que las partículas de titanio sinterizan peor. Las fibras no llegan a sinterizar.

2% Tiron (6 baños) – Aunque las partículas de titanio reaccionan mejor ante un aumento de temperatura en la sinterización, en estas muestras el titanio no llega a sinterizar tampoco.

➤ **3º CICLO → 60 minutos a 1350 °C**

10 g/l MC 60°C (6 baños) – [Figura 22]. La muestra han sinterizado mucho mejor, en especial el titanio que bordea las espumas. Aun así el titanio no ha interaccionado con la alúmina. * Comparar la [Figura 21] tal con la figura [Figura 22]. *

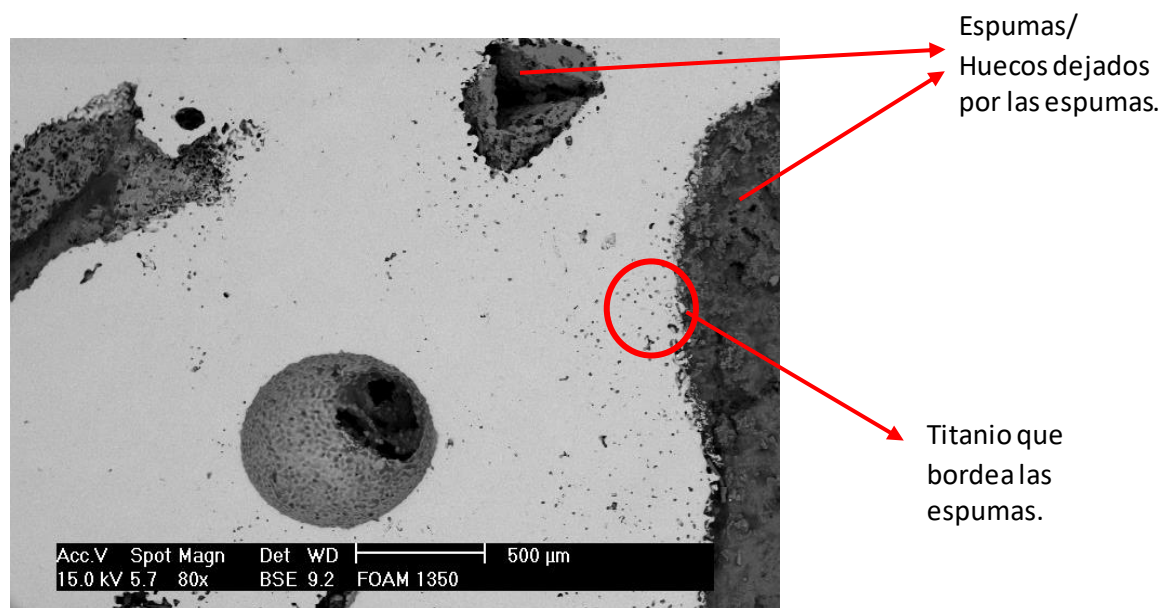


Figura 22 - Zona encontradas en las muestra de 10g/l MC 1350°C 60 min.

Superficie de fractura:

Para ampliar el estudio de las piezas conformadas por slip casting, romperemos una muestra sinterizada con la espuma infiltrada en una prensa para obtener así la superficie de fractura.

2% Tiron (6 baños) – Las partículas de titanio no han sinterizado, como se esperaba gracias a las observaciones hechas en las muestras sin espumas. La alúmina no ha interactuado con el titanio, se distinguen claramente la línea de separación entre ambos elementos. [Figura 23] Comprobamos a través de un microanálisis en la zona de la espuma pero solo detecta aluminio, por lo que no hay interacción alguna. Se distingue claramente los dos materiales.

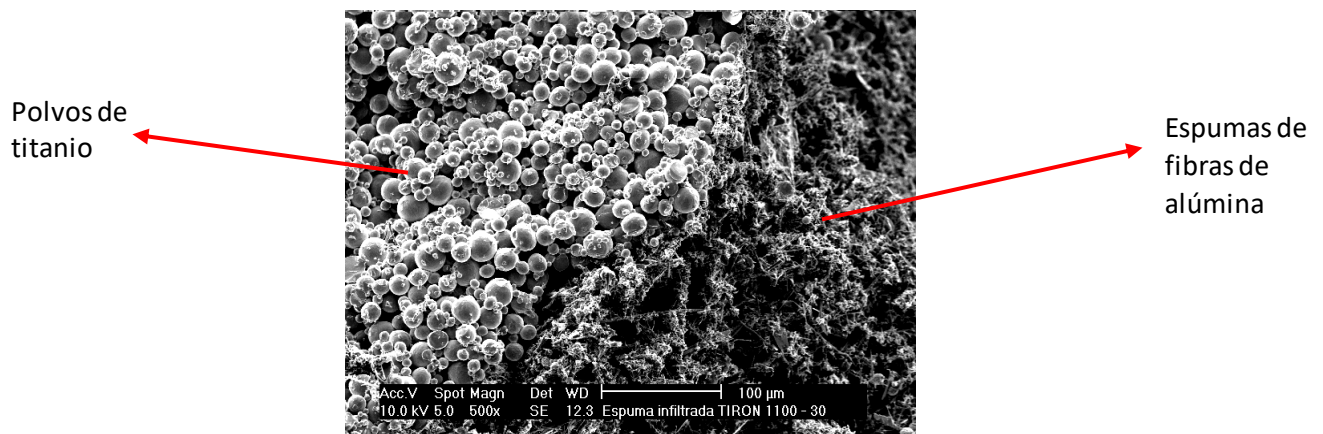


Figura 23 - Intercara entre titanio y alúmina - 2% tiron (6 baños)

Muestras conformadas por tape casting con fibras de alúmina infiltradas

➤ 3º CICLO → 60 minutos a 1350 °C

Aunque no ha existido una difusión total entre el titanio y la alúmina, estas muestras han dado los mejores resultados. Principalmente se debe a la distribución de las fibras, que en vez de encontrarse aglomeradas en espumas, se encuentran sueltas. Encontramos las fibras embebidas en el titanio y este ha sinterizado correctamente alrededor de ellas.

LAMINA_30%Ti_1%Al & LAMINA_40%Ti_1%Al

Analizando las muestras de las láminas por microscopía electrónica de barrido podemos ver tres zonas diferenciadas:

Zona densa en la que se encuentra en titanio (Ti64) sinterizado. En estas muestras podemos observar un fenómeno de segregación debido a la alta temperatura. La composición de los polvos es de titanio como elemento alfégeno (zona oscura) y de vanadio como elemento betágeno (zona clara). [Figura 24]

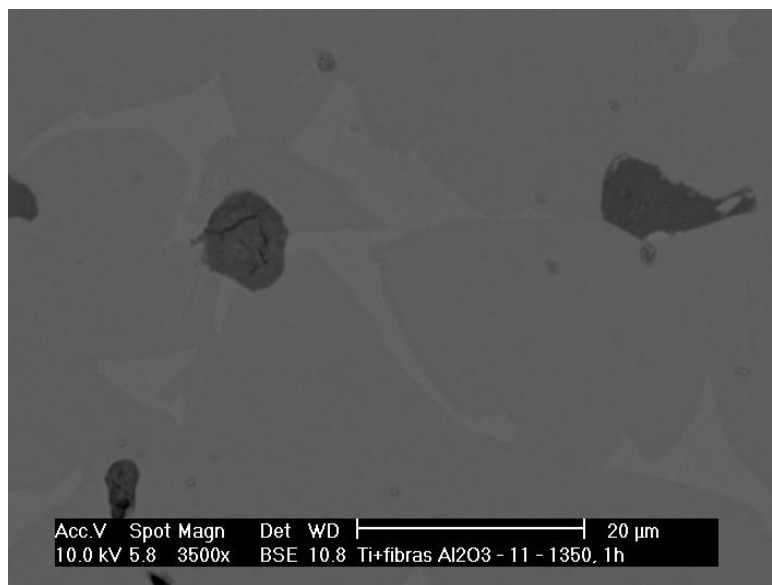


Figura 24 - Segregación del titanio y el vanadio, e. g. LAMINA_30%Ti_1%Al.

Zona de entre-cara entre la fibra y el titanio se ha hecho un análisis de composición química que muestra algo de contenido de aluminio por lo que esta vez parte de la fibra se ha difundido en la matriz de titanio [Figura 25]. [Tabla 13]

Tabla 13 - Analisis de la composición química en un punto de la zona entrecara titnaio-alúmina

Elemento	Analisis de composición química
Ti	93%
Al	7%

Zona de fibra, la cual se encuentra hueca, esto se debe a que parte de la alúmina se ha difundido hacia el titanio y parte se desprendido ya que no ha llegado a sinterizar correctamente. Estos huecos tienen un mayor tamaño del que tienen las fibras lo que supone que estas se han aglomerado en la suspensión. [Figura 25].

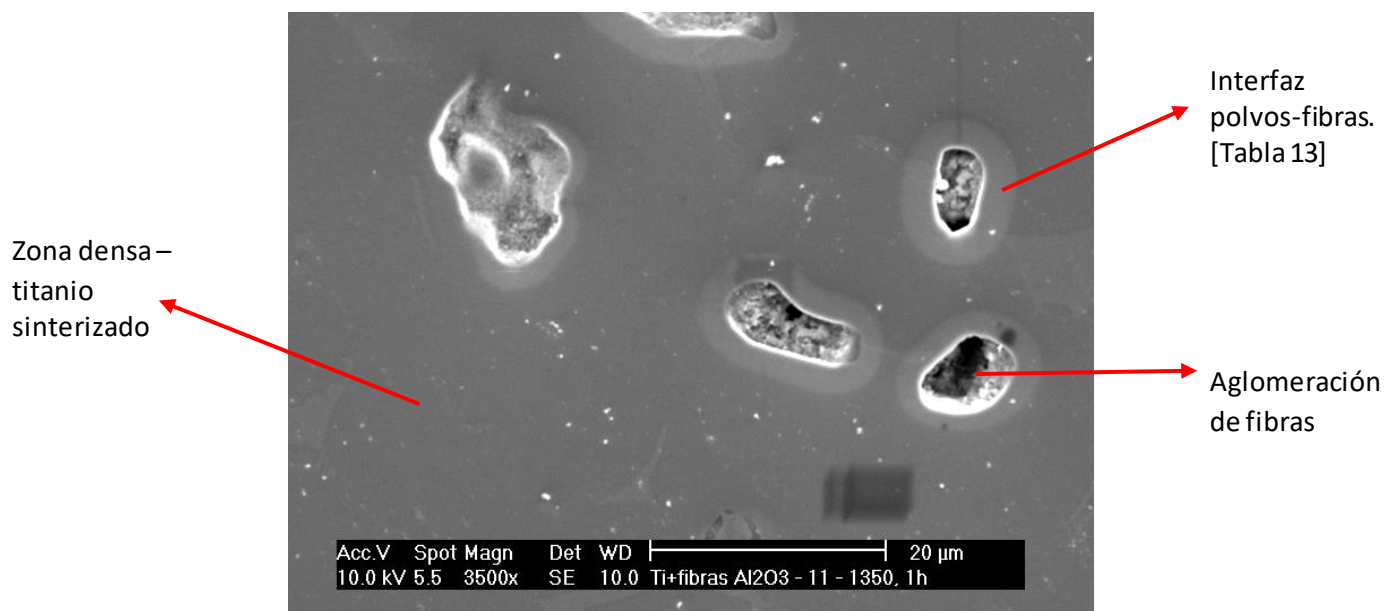


Figura 25 - Foto de pequeñas aglomeraciones de fibras embebidas en el titanio, e. g. LAMINA_30%Ti_1%Al

4.6. Microdureza

Los siguientes gráficos recopilan los resultados obtenidos de microdureza en todas las piezas sinterizadas. [Figura 26] [Figura 27] [Figura 28]

Se han hecho pruebas de microdureza sobre las probetas con espumas y sin espumas pero los resultados no varían de unas a otras ya que no ha habido interacción entre la alúmina y el titanio, por ello en las gráficas no se diferencian las probetas que tienen espumas y las que no, simplemente se especifica la composición.

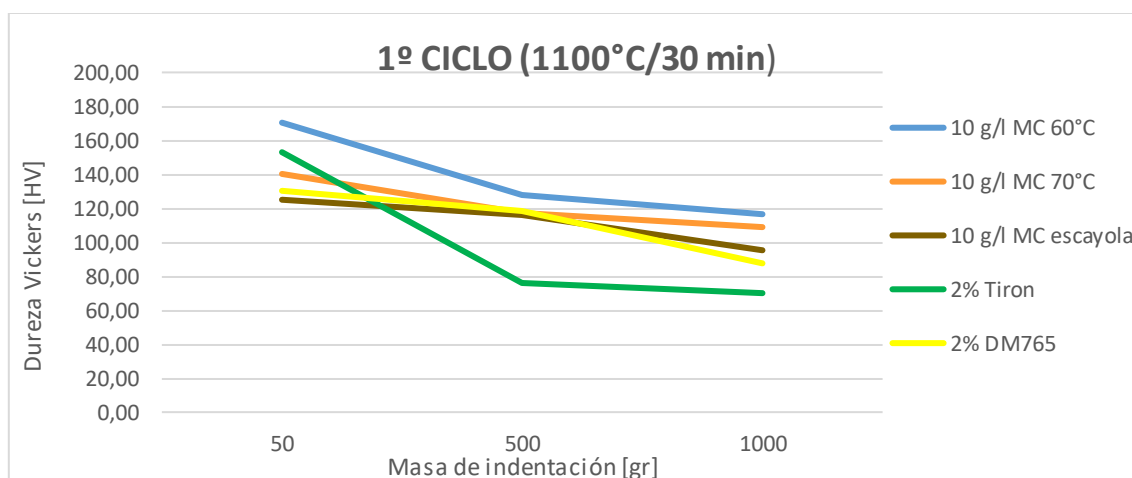


Figura 26 - Microdureza de muestras sometidas al 1º CICLO de sinterización

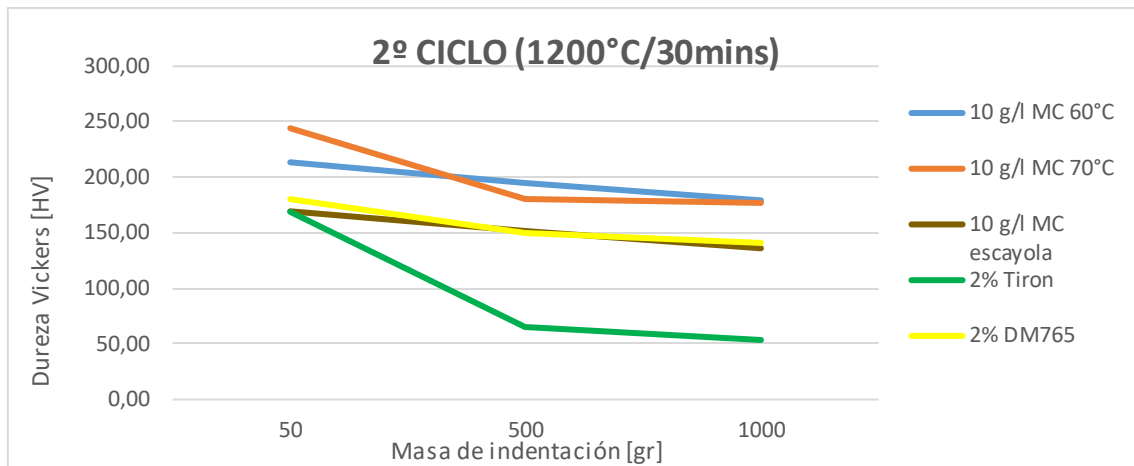


Figura 27 - Microdureza de muestras sometidas al 2º CICLO de sinterización.

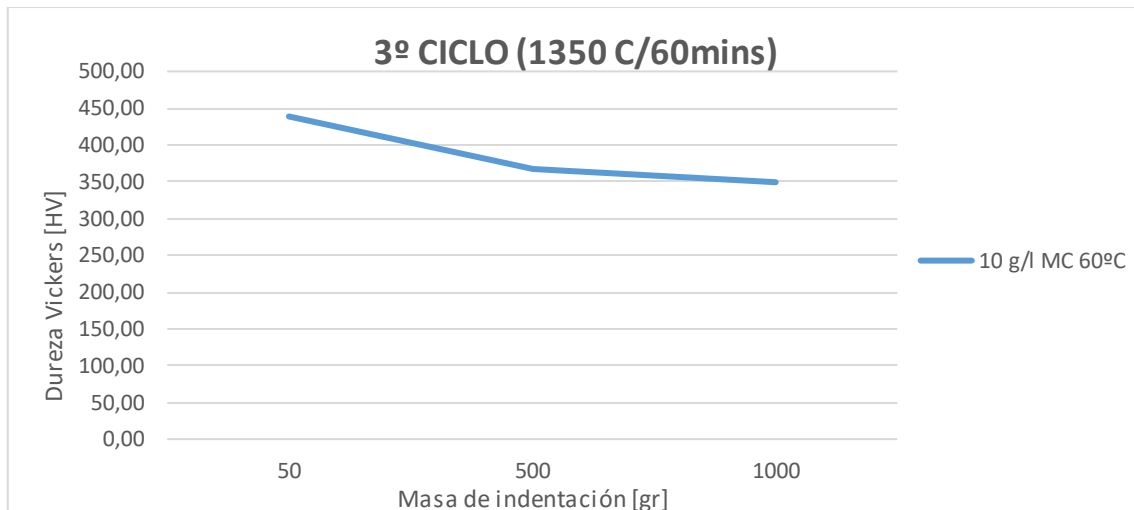


Figura 28 - Microdureza de muestras sometidas al 3º CICLO de sinterización

Como se puede observar los resultados de dureza varían dependiendo del peso de la indentación elegido. El peso afecta al tamaño de la huella que el indentador hace, siendo esta mayor cuanto mayor sea el peso, y por lo tanto abarcando más defectos del material. Por ello a medida que aumentamos la fuerza de indentación obtenemos resultados de dureza más bajos.

También se puede observar que a medida que la temperatura de sinterización incrementa, aumenta la dureza de la muestra.

A excepción del Tiron las muestras presentan altos valores de dureza, en especial las de 10 g/L MC 60°C.

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha planteado por un lado el uso de varios aditivos para el conformado de suspensiones de titanio y por otro el uso de estas suspensiones para obtener materiales compuestos que pudieran mejorar las características del titanio elemental.

El éxito de alcanzar el objetivo ha sido parcial ya que no se ha podido elaborar un material compuesto de matriz de titanio y refuerzo de espumas de alúmina. Ambas partes no han llegado a interactuar, y la alúmina no ha llegado a sinterizar, dependiendo de la pieza al cortarla transversalmente y pulirla. Los análisis recogidos a través de la microscopía electrónica de barrido señalan que la composición del material en la zona de la entercara titanio-alúmina no existe aluminio.

Las muestras de las suspensiones con fibras sueltas de alúmina conformadas por tape casting han dado mejores resultados, ya que, mediante el análisis de la composición química se ha encontrado un porcentaje de Al en la zona de titanio. Aun así no es tan alto como se esperaba.

Por otro lado, en las piezas conformadas por tape casting sin el refuerzo de alúmina, hemos alcanzados buenos valores de densidad (entorno al 99%), de dureza, y de contenido en oxígeno, sobre todo las muestras sinterizadas a mayor temperatura. Sin embargo presentan mucha porosidad.

Podemos concluir diciendo que aunque no hemos conseguido un material compuesto, algunos de los aditivos que hemos empleado para crear la suspensión coloidal son válidos para crear un material final poroso con buenas propiedades como una alta densidad y dureza y un bajo contenido en oxígeno.

La suspensión que mejor resultados ha dado ha sido la compuesta por el aditivo metilcelulosa con una proporción de este de 10 g/L y gelificada en molde de silicona por estufas a 60°C y 70°C, sinterizada a 1350°C durante 60 minutos.

6. REFERENCIAS

1. R. García Das Neves, "Procesamiento de polvos de titanio mediante asociación de técnicas coloidales y pulvimetalurgia", Tesis doctoral, Dpto de ciencia e ingeniería de los materiales, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España, 2014.
2. S. Cruz Calvache. "Optimización de suspensiones de polvo de titano para el procesamiento de láminas por tape casting". Trabajo fin de grado, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España, 2015.
3. C. Marin Villar, "Pulvimetalurgia, en busca de nuevos materiales". *Metal actual*
4. <http://continentalsteel.com/titanium/applications/>
5. M.J. Donachie. "Titanium. A technical guide", USA: ASMInternational, 1988.
6. William F. Smith, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, 4th ed. DF (México): The Mc Grw Hill, 2006, capítulo 3, pp. 1-12.
7. R. Boyer, G. Welsch, E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, 4th ed. USA: ASM-International, 2007.
8. J. Emsley, *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*: OUP Oxford University Press, 2011, pp. 455.
9. F. R. Morral, E. Jimeno y P. Molera. *Metalurgia general*. Barcelona: Editorial Reverte, S. A., 2004, Tomo II, pp. 1244-1246.
10. J. Rodríguez Montes, L. Castro Martínez, J.C. del Real Romero. *Procesos industriales para materiales metálicos*, 2ª edición, Madrid: Visión Libros, 2006 pp. 31.
11. M. Salán Ballesteros, *Tecnología de procesos y transformación de materiales*, Barcelona: Universitat Politecnica de Catalunya. Iniciativa Digital Politecnica, 2005, vol. 82, pp. 26.
12. D. Barnerjee y J.C. Williams, *Perspectives on Titanium Science and Technology*, USA: Elsevier, 2012, Vol. 61, pp. 844-879.

13. R.I. Jaffee, *The physical metallurgy of titanium alloys. Progress in metal Physics*, USA: Elsevier, 2012, Vol.7, pp.65-163.
14. S. Ortolá, "Manual del Titanio y sus Aleaciones", *Ingeniería de materiales*, Marzo 2012.
15. F.J. GIL Y J.A. PLANELL, "Aplicaciones biomédicas del titanio v sus aleaciones", *Biomecánica: Órgano de la Sociedad Ibérica de Biomecánica y Biomateriales*, 2007, vol. 15, núm. 1, pp. 34-35
16. S. Ortolá, "Introducción a las aleaciones del titanio", *Ingeniería de materiales*, Marzo 2012.
17. A. Miravete, L. Castejón, *Materiales compuestos*, España: Editorial Reverte, 2002, pp. 123-126.
18. K. K. Chawla, *Composite materials: Science and engeneering*, 3rd ed., lugar: Springer & Business Media, 2012.
19. Randall M. German, "Manipulation of strength during sintering as a bassis for obtaining rapid densification without distorsion", *Material Transactions*, Vol. 42, No. 7, pp. 1400
20. 5
21. Molero Romero, E. "Aditivos de procesamiento en el conformado de estructuras porosas: relevancia de la sinergia partícula-gel". Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid. 2016
22. José M. Torralbaa y Mónica Camposa, "Toward high performance in Powder Metallurgy", *Revista de Metalurgia*, Vol 50, No 2 (2014)
23. J. Temple Black y Ronald A. Kohser, "Materiales y procesos de fabricación", 2º ed., Madrid: Reverte, 2002, Vol. 1, p. 372-373.
24. P.G. Esteban, L. Bolzoni, E.M. Ruiz-Navas y E. Gordo, "Introducción al procesado metalúrgico del titanio", *Revista de metalurgia*, vol.47, nº 2, pp. 169-188, Marzo-Abril.
25. R.Moreno y M.Botella, "Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas", *Revista de metalurgia*, Vol. 39, nº 5, pp. 601-304, Septiembre-Octubre 2000.
26. HOTZA, Dachamir. "Colagem de folhas cerâmicas", *Cerâmica*, vol.43, p.159-166.

27. http://imagenesrecursosdidacticos.blogspot.com.es/2015/05/formulacion-magistral-para-cgm_6.html
28. I. Santacruz, M^a I. Nieto y R. Moreno, "Nuevas aplicaciones de los alginatos en el conformado cerámico", *Revista de metalurgia*, vol. 44, nº 1, pp. 45-52.
29. Lorenzo, J. Viviana, "Sinterizado", *EcuRed*.
30. A. Montero Saez, "Comportamiento de oxidación y corrosión en una aleación de titanio de bajo coste producida con tecnología de polvos", Trabajo fin de grado, Dpto de ciencia e ingeniería de los materiales, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España, 2016.
31. ASTM C1327-15, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, [www.astm.org]
32. McClung, K. "La dureza por microindentación". *ASTM Standardization News*. Mayo/Junio 2010
33. Gurauskis J, "Desarrollo de materiales laminados de alúmina-circona reformados por tensiones residuales", Tesis Doctoral, universidad Autonoma de Madrid, p. 81, Madrid, 2006.